

**UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA**  
**Facultad de Ciencias**  
**Departamento de Química Orgánica**



**ESTUDIO DE SISTEMAS BASADOS EN  
FÓSFORO, ALUMINIO Y HIERRO COMO  
CATALIZADORES PARA LA OBTENCIÓN  
DIRECTA DE FENOL A PARTIR DE  
BENCENO, EN FASE GASEOSA.**

**TESIS DOCTORAL**  
RAFAEL NAVARRO ROLDÁN  
CÓRDOBA, 2016

TITULO: *ESTUDIO DE SISTEMAS BASADOS EN FÓSFORO, ALUMINIO E  
HIERRO COMO CATALIZADORES PARA LA OBTENCIÓN DIRECTA  
DE FENOL A PARTIR DE BENCENO, EN FASE GASEOSA*

AUTOR: *Rafael Navarro Roldán*

---

© Edita: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba. 2016  
Campus de Rabanales  
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A  
14071 Córdoba

[www.uco.es/publicaciones](http://www.uco.es/publicaciones)  
[publicaciones@uco.es](mailto:publicaciones@uco.es)

---





**D. ANTONIO ÁNGEL ROMERO REYES, PROFESOR TITULAR Y  
DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA DE LA  
UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA**

INFORMA:

Que el presente Trabajo de Investigación titulado “ESTUDIO DE SISTEMAS BASADOS EN FÓSFORO, ALUMINIO Y HIERRO COMO CATALIZADORES PARA LA OBTENCIÓN DIRECTA DE FENOL A PARTIR DE BENCENO, EN FASE GASEOSA” realizado en los laboratorios de este Departamento, bajo la dirección de los Profesores Dres. Felipa M<sup>a</sup> Bautista Rubio y Diego Luna Martínez reúne las condiciones exigidas para aspirar al Grado de Doctor en Química.

Y para que conste, y surta los efectos oportunos firma el presente documento en Córdoba, a 30 de marzo de 2016.

**Fdo.: Dr. D. Antonio Ángel Romero Reyes**



**TÍTULO DE LA TESIS: ESTUDIO DE SISTEMAS BASADOS EN FÓSFORO, ALUMINIO Y HIERRO COMO CATALIZADORES PARA LA OBTENCIÓN DIRECTA DE FENOL A PARTIR DE BENCENO, EN FASE GASEOSA**

**DOCTORANDO/A: RAFAEL NAVARRO ROLDÁN**

**INFORME RAZONADO DEL/DE LOS DIRECTOR/ES DE LA TESIS**

La Tesis Doctoral que el doctorando D. Rafael Navarro Roldán presenta es la culminación del trabajo de investigación, que comenzó en el año 2008, y que continuó durante el 2009, en exclusividad y de forma muy satisfactoria, hasta que inicia su etapa laboral en la Enseñanza Secundaria, que justifica el que se haya retrasado su finalización.

Supone el estudio de nuevos catalizadores, basados en hierro, aluminio y fósforo, para una de las reacciones más difíciles de la síntesis orgánica como es la obtención de fenol a partir de benceno en un solo paso. La reacción, que se ha llevado a cabo en fase gaseosa usando como oxidante, monóxido de dinitrógeno, es una reacción que se ajusta perfectamente a los principios de la Química Sostenible, al contrario del proceso comercial actual, que parte de isopropilbenceno. Además, el empleo de monóxido de dinitrógeno tiene otra ventaja, desde el punto de vista medioambiental, ya que es considerado uno de los gases que contribuyen al efecto invernadero.

Los sólidos han sido preparados por coprecipitación, siguiendo un sencillo y económico método sol-gel, y por impregnación de un fosfato de aluminio amorfo con una sal de hierro. Han sido exhaustivamente caracterizados estructural; textural y químicamente (propiedades ácidas y redox) obteniéndose una productividad en la formación de fenol análoga a la reportada para el catalizador más ampliamente investigado para esta reacción, un material zeolítico modificado con pequeñas cantidades de hierro. Al igual que este, nuestros catalizadores también experimentan una rápida desactivación, debido a la formación de coque, por polimerización del fenol, aunque una vez sometido a un proceso de regeneración, la actividad inicial es restablecida.

La caracterización de los catalizadores le ha permitido al doctorando, adquirir destreza en el manejo de una gran variedad de técnicas de análisis (Espectroscopias Raman e Infrarroja; de Mössbauer; Difracción de rayos-X; etc.); sistemas de reacción totalmente automatizados; así como de técnicas de termodesorción de moléculas prueba. De hecho, fue el encargado de poner a punto un sistema nuevo de termodesorción que trabaja con piridina. Además, en base a una exhaustiva revisión bibliográfica y a la participación en numerosos Congresos específicos relacionados

con la temática de la Tesis, los resultados han sido minuciosamente analizados e interpretados.

Una parte de los resultados experimentales derivados de las investigaciones que constituye la Tesis Doctoral han sido presentados y discutidos en un artículo científico publicado así como presentados en Congresos de relevancia, tanto nacional como internacional, tal como se detalla a continuación.

## ARTÍCULOS

- **Direct hydroxylation of benzene to phenol by nitrous oxide on amorphous aluminium-iron binary phosphates.** R. Navarro, S. López-Pedrajas, D. Luna, J.M. Marinas, F.M. Bautista. Appl. Catal. A: Gen., 474 (2014) 272-279.
- **Estudio de la estabilidad de catalizadores de vanadio soportado sobre TiO<sub>2</sub>-Sepiolita en la oxidación selectiva de tolueno.** F.M. Bautista, J.M. Campelo, D. Luna, J. Luque, J.M. Marinas, R. Navarro. Simposio Iberoamericano de Catálisis XXI SICAT 2008. Málaga, España. ISBN 978-84-691-4234-9.

## COMUNICACIONES A CONGRESOS Y SEMINARIOS

► **Characterization and catalytic behavior in the hydroxylation of benzene, by nitrous oxide, of aluminum-iron phosphates.** R. Navarro, D. Luna, J.M. Marinas, F.M. Bautista.

Nombre del congreso: EUROPACAT XI.

Ciudad de realización: Lyon.

Fecha de realización: 01 a 06 de septiembre de 2013.

Comunicación mediante póster

► **Direct hydroxylation of benzene to phenol by nitrous oxide on aluminum-iron binary phosphate.** F.M. Bautista, R. Navarro, M.I. Montoro, D. Luna, J.M. Marinas.

Nombre del congreso: 6th World Congress on Oxidation Catalysis.

Ciudad de realización: Lille.

Fecha de realización: 5 a 10 de julio de 2009.

Comunicación mediante póster.

► **Aluminum-iron phosphate composition influence on its catalytic behavior in the direct hydroxylation of benzene by nitrous oxide.** F.M. Bautista, R. Navarro, J.M. Campelo, D. Luna, J.M. Marinas, P3-74, pág. 317, 2009.

Nombre del congreso: EUROPACAT IX.

Ciudad de realización: Salamanca.

Fecha de realización: 30 de agosto a 04 de septiembre de 2009.

Comunicación mediante póster.

► **Sistemas a base de P-Al-Fe como catalizadores en la obtención de fenol a partir de benceno: composición, propiedades ácidas y redox.** R. Navarro, D. Luna, J.M. Marinas, F.M. Bautista.

Nombre del congreso: SECAT'2013.

Ciudad de realización: Sevilla.

Fecha de realización: 26 a 28 de junio de 2013.

Comunicación mediante póster.

► **Estudio de las propiedades ácidas y redox de sistemas catalíticos nanoestructurados a base de P, Fe y Al.** R. Navarro, D. Luna, J.M. Marinas, F.M. Bautista.

Nombre del congreso: IV Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores Andaluces (NANOUCO IV).

Ciudad de realización: Córdoba.

Fecha de realización: 7 y 8 de febrero de 2013.

Comunicación mediante póster.

► **Caracterización por XPS y determinación de la acidez de catalizadores fosfatos de aluminio-hierro.** R. Navarro, F.M. Bautista, S. López Pedrajas, D. Luna, J.M. Marinas, Actas de la Reunión de la Sociedad Española de Catálisis, pág. 319, ISBN: 978-84-939090-0-0, 2011.

Nombre del congreso: SECAT'2011.

Ciudad de realización: Zaragoza.

Fecha de realización: 29 de junio a 01 de julio de 2011.

Comunicación mediante póster.

► **Caracterización por XPS y acidez de sistemas catalíticos nanoestructurados a base de fósforo, aluminio e hierro.** R. Navarro, F.M. Bautista, J.M. Campelo, D. Luna, J.M. Marinas.

Nombre del congreso: III Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores Andaluces (NANOUCO III).

Ciudad de realización: Córdoba.

Fecha de realización: 10 y 11 de febrero de 2011.

Comunicación mediante póster.

► **Comportamiento catalítico de sistemas a base de fósforo, aluminio e hierro (0,5-20% peso Fe) en la hidroxilación directa de benceno en presencia de N<sub>2</sub>O.** R. Navarro, F.M. Bautista, J.M. Campelo, D. Luna, J.M. Marinas.

Nombre del congreso: II Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores y Tecnólogos de la Universidad de Córdoba (NANOUCO II).

Ciudad de realización: Córdoba.

Fecha de realización: 14 de enero de 2010.

Comunicación mediante póster.

► **Obtención de fenol por hidroxilación de benceno, en presencia de N<sub>2</sub>O, empleando fosfatos de aluminio-hierro como catalizadores.** R. Navarro, F.M. Bautista, J.M. Campelo, D. Luna, J.M. Marinas, Actas de la Reunión de la Sociedad Española de Catálisis, pág. 79, ISBN: 978-84-692-3159-3, 2009.

Nombre del congreso: SECAT'2009.

Ciudad de realización: Ciudad Real.

Fecha de realización: 29 de junio a 01 de julio de 2009.

Comunicación oral.

► **Estudio de la estabilidad de catalizadores de vanadio soportado sobre TiO<sub>2</sub>-Sepiolita en la oxidación selectiva de tolueno.** F.M. Bautista, J.M. Campelo, D. Luna, J. Luque, J.M. Marinas, R. Navarro. Simposio Iberoamericano de Catálisis XXI SICAT 2008. Málaga, España. ISBN 978-84-691-4234-9.

Nombre del congreso: SICAT 2008.

Ciudad de realización: Benalmádena.

Fecha de realización: 22 a 27 de junio de 2008.

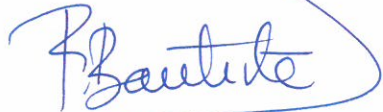
Comunicación mediante póster.



Por todo ello, se autoriza la presentación de la tesis doctoral.

Córdoba, 30 de MARZO de 2016

Firma del/de los director/es



Fdo.: Felipa M. Bautista Rubio



Fdo.: Diego Luna Martinez



**“ESTUDIO DE SISTEMAS BASADOS EN FÓSFORO,  
ALUMINIO Y HIERRO COMO CATALIZADORES PARA LA  
OBTENCIÓN DIRECTA DE FENOL A PARTIR DE  
BENCENO, EN FASE GASEOSA”**

**LOS DIRECTORES:**

**Fdo.: Dra. Dña. Felipa M<sup>a</sup>  
Bautista Rubio,**  
Catedrática del Departamento de  
Química Orgánica de la  
Universidad de Córdoba.

**Fdo.: Dr. D. Diego Luna  
Martínez,**  
Catedrático del Departamento de  
Química Orgánica de la  
Universidad de Córdoba.

Trabajo presentado para optar al Grado de Doctor en Química.

Córdoba, 30 de marzo de 2016.

**Fdo.:D. Rafael Navarro Roldán**









**D. ANTONIO ÁNGEL ROMERO REYES, PROFESOR TITULAR Y  
DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA DE LA  
UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA**

INFORMA:

Que el presente Trabajo de Investigación titulado “ESTUDIO DE SISTEMAS BASADOS EN FÓSFORO, ALUMINIO Y HIERRO COMO CATALIZADORES PARA LA OBTENCIÓN DIRECTA DE FENOL A PARTIR DE BENCENO, EN FASE GASEOSA” realizado en los laboratorios de este Departamento, bajo la dirección de los Profesores Dres. Felipa M<sup>a</sup> Bautista Rubio y Diego Luna Martínez reúne las condiciones exigidas para aspirar al Grado de Doctor en Química.

Y para que conste, y surta los efectos oportunos firma el presente documento en Córdoba, a 30 de marzo de 2015.

**Fdo.: Dr. D. Antonio Ángel Romero Reyes**



Las investigaciones realizadas en la presente Memoria forman parte de un Plan de Investigación subvencionado con cargo a los Proyectos CTQ 2010-18126, ENE 2011-27017, concedidos por el Ministerio de Educación y Ciencia y los fondos FEDER, y los Proyectos P09-FQM-4781 y P11-TEP-7723, concedidos por la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía y los fondos FEDER.

Al mismo tiempo, el doctorando agradece al Departamento de Q. Orgánica, la concesión de una Beca con cargo a Proyecto de Investigación, durante el periodo Enero 2007-Diciembre 2009, para la realización de la Tesis Doctoral.





## **Agradecimientos**

---

A lo largo de los años transcurridos desde que iniciara las investigaciones que componen la presente Memoria, he conocido a muchas personas (muchas de ellas las considero hoy compañeros y amigos) que en mayor o menor medida han contribuido a que este proyecto por fin sea una realidad. Desde aquí quiero expresarles a todos mi más sincero agradecimiento. Confío en no olvidarme de ninguno de ellos, pero dado el largo tiempo transcurrido, si así fuese, espero que sepan perdonarme.

Quiero comenzar, como no puede ser de otra manera, por Feli, mi directora de Tesis, por su constante dedicación e interés. Sin su apoyo no hubiese sido capaz de realizar el enorme esfuerzo que para mí ha supuesto la realización de esta tesis. Quiero agradecerle que haya sido para mí un modelo de conocimiento, trabajo, sacrificio y dedicación. Ha sido un constante referente tanto profesional como personal. También deseo expresar mi más profundo agradecimiento al Prof. Dr. D. Diego Luna Martínez, codirector de esta Tesis Doctoral, por su constante dedicación e interés.

Deseo también expresar mi agradecimiento al resto de profesores del Departamento de Química Orgánica, que no dudaron en prestarme toda la ayuda que necesité. Quiero hacer una mención especial al Prof. Dr. D. Juan Manuel Campelo Pérez, catedrático de Química Orgánica de la Universidad de Córdoba, que ya no está entre nosotros, y que fue el director del departamento cuando comencé los estudios de doctorado.

Igualmente, agradezco al Prof. Dr. D. Antonio Ángel Romero Reyes, la ayuda prestada como Profesor Titular y Director actual del Departamento de Química Orgánica, en cuyos laboratorios se ha llevado a cabo la mayoría de la parte experimental de esta Memoria y de quién obtuve siempre un apoyo a la hora de solventar los numerosos problemas técnicos que se me fueron presentando.

Así como a los Profesores doctores D. Francisco Romero Salguero, D. Francisco José Urbano Navarro y D. Alberto Marinas Aramendía, por los diferentes momentos en los que me prestaron su ayuda y orientación.

También quiero mostrar mi agradecimiento al personal de administración y servicios. Haciendo mención a D. Mariano Flores. Perales, laboral del Departamento de Química Orgánica, que hace tiempo que nos dejó. A los laborales María Jara González y Pablo Moral García, así como al administrativo D. Rafael M<sup>a</sup> Barbudo Ramírez, de los que siempre he tenido la colaboración que he necesitado.

No quiero olvidarme de los becarios y doctorandos con los que compartí los laboratorios de investigación, a todos ellos agradecer los buenos momentos y alegrías compartidas, así como su ayuda en la parte experimental. Agradecer especialmente al Dr. D. Jesús Luque Nuño sus indicaciones y ayuda al comienzo de las investigaciones de este proyecto. A los antiguos becarios predoctorales, y ahora Doctores del Departamento (Manuel Mora, M<sup>a</sup> Dolores Esquivel, Marisa López, Verónica Caballero, Tomás Conesa, Cristóbal Verdugo, Silvia López, Jesús Hidalgo, Juan Francisco Miñambres, Carlos Luna, Juan Calero, María Dolores Gracia, Vicente Montes, M<sup>a</sup> José Gracia, Elia Losada, Alejandro Posadillo, Manuel Checa), así como a los doctorandos y compañeros de mi grupo de investigación que me han ayudado a

completar mis investigaciones, Dña. Fátima Blanco Bonilla, Dña. Susana López Pedrajas y D. Rafael Carlos Estévez Toledano. Asimismo, deseo manifestar mi gratitud al resto de becarios, en especial a Lucrecia, Alfonso, Fran, etc.

También agradezco al Profesor Vidal Barrón Lopez de Torre de la Unidad de Edafología del Dpto. de Ciencias y Recursos Agrícolas y Forestales de la UCO, no solo por su asistencia en la realización de los análisis basados en el método de la ortofenantrolina de los catalizadores, sino también, por su total disponibilidad en cualquier tipo de asunto, entregándome todo su conocimiento y trabajo de manera totalmente desinteresada. También quiero agradecer al Servicio Central de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Córdoba (SCAI) la realización de los análisis de Espectroscopia Dispersiva de Rayos X, Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X, Microscopía Electrónica y Espectrometría de Masas. En particular a la Dra. Isabel M<sup>a</sup> García, de la Unidad de Análisis (Espectrometría de Masas y Cromatografía) de los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la UCO, por la realización de los análisis de ICP-MS de los catalizadores. A D. Francisco Gracia Alonso, de la Unidad de Microscopia de los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la UCO, por la ayuda en la realización de los análisis de microscopia electrónica de transmisión (TEM) y barrido (SEM-EDX) de los catalizadores. A D. Juan Isidro Corredor Coca, de la Unidad de Resonancia Magnética Nuclear de los Servicios Centrales de Apoyo a la investigación (SCAI) de la UCO, por la ayuda en la realización de los análisis realizados a los catalizadores por XPS.

Asimismo, agradecer al Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Córdoba, su colaboración en la obtención de los



espectros de difracción de rayos-X. De igual forma, agradecer a los Profesores Dres. de dicho departamento D. Ricardo Alcántara Román, la realización de los análisis de Espectroscopia Mössbauer, y D. Jesús Santos Peña, su ayuda, y orientación.

Por último, y no por ello menos importante, agradezco especialmente a mi familia el gran apoyo que me han brindado, en particular a mi padre, que aunque hace mucho tiempo que ya no está entre nosotros, le debo todo lo que soy, y ha sido siempre un referente en mi vida. A mi madre, a la que le debo tanto como a mi padre, y además ese apoyo y cariño que sólo una madre puede dar, a mi hermano su constante apoyo e interés en la conclusión de esta Tesis y su cariño en todos los acontecimientos de mi vida, y muy especialmente a Ana, por su amor, ánimo y su inestimable ayuda para poder completar este trabajo, así como por compartir conmigo las penas y las alegrías de todos estos años. Finalmente, quiero agradecer a todas las personas que hay en mi vida, que me quieren, estiman y apoyan, porque hacen que merezca la pena seguir luchando.

Gracias a todos de corazón.



- *“Nunca consideres el estudio como una obligación, sino como una oportunidad para penetrar en el bello y maravilloso mundo del saber.”*
- *“Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor, la electricidad y la energía atómica: la voluntad”.*

***Albert Einstein***



***A la Memoria de mi Padre***

***A Ana, a mi madre y a mi hermano.***



# ***ÍNDICE***







III.3.1. Introducción .....	81
III.3.2. Metodología Experimental .....	83
III.3.3. Resultados Experimentales y Discusión .....	84
<b>III.4. Espectroscopía Foteoelectrónica de Rayos X (XPS) ..</b>	<b>91</b>
III.4.1. Introducción .....	91
III.4.2. Metodología Experimental .....	101
III.4.3. Resultados Experimentales y Discusión .....	103
<b>III.5. Bibliografía .....</b>	<b>126</b>
● <b><u>Capítulo IV. Propiedades Texturales</u> .....</b>	<b>132</b>
<b>IV.1. Introducción .....</b>	<b>134</b>
IV.1.1. Superficie Específica .....	140
IV.1.2. Volumen de Poros.....	146
IV.1.3. Forma, Tamaño y Distribución de Poro .....	148
<b>IV.2. Metodología Experimental .....</b>	<b>156</b>
<b>IV.3. Resultados Experimentales y Discusión.....</b>	<b>158</b>
<b>IV.4. Bibliografía .....</b>	<b>176</b>
● <b><u>Capítulo V. Caracterización Estructural</u> .....</b>	<b>180</b>

<b>V.1. Introducción</b>	182
<b>V.2. Difracción De Rayos X (DRX)</b>	185
V.2.1. Introducción	185
V.2.1. Metodología Experimental	192
V.2.2. Resultados Experimentales y Discusión	193
<b>V.3. Análisis Termogravimétrico (ATG) y Térmico Diferencial (ATD)</b>	199
V.3.1. Introducción	199
V.3.1. Metodología Experimental	202
V.3.2. Resultados Experimentales y Discusión	202
<b>V.4. Espectroscopía Infrarroja</b>	208
<b>V.4.1 Espectroscopía Infrarroja de Reflectancia Total Atenuada (ATR-FTIR)</b>	210
V.4.1.1. Introducción	210
V.4.1.2. Metodología Experimental	217
V.4.1.3. Resultados Experimentales y Discusión	217
<b>V.4.2. Espectroscopía Infrarroja de Reflección Difusa (DRIFT)</b>	223
V.4.2.1 Introducción	223
V.4.2.2 Metodología Experimental	227
V.4.2.3 Resultados Experimentales y Discusión	228
<b>V.5. Espectroscopía Raman</b>	233

V.5.1. Introducción.....	233
V.5.2. Metodología Experimental .....	235
V.5.3. Resultados Experimentales y Discusión.....	235
<b>V.6. Espectroscopía Ultravioleta Visible (UV-vis).....</b>	<b>250</b>
V.6.1. Introducción.....	250
V.6.2. Metodología Experimental .....	251
V.6.3. Resultados Experimentales y Discusión.....	252
<b>V.7. Microscopía Electrónica De Barrido (SEM) .....</b>	<b>261</b>
V.7.1. Metodología Experimental .....	263
V.7.2. Resultados Experimentales y Discusión.....	263
<b>V.8. Microscopía Electrónica De Transmisión (TEM) .....</b>	<b>269</b>
V.8.1. Metodología Experimental .....	269
V.8.2. Resultados Experimentales y Discusión.....	270
<b>V.9. Resonancia Magnética Nuclear(RMN).....</b>	<b>273</b>
V.6.1. Introducción.....	274
V.6.2. Metodología Experimental .....	276
V.6.3. Resultados Experimentales y Discusión.....	158
<b>V.10. Espectroscopía Mössbauer.....</b>	<b>287</b>
V.10.1. Introducción.....	287
V.10.2. Metodología Experimental.....	300
V.10.3. Resultados Experimentales y Discusión.....	301

<b>V.11 Bibliografía .....</b>	<b>310</b>
<b>● <u>Capítulo VI. Propiedades Ácido-Base y Redox.....</u></b>	<b>319</b>
<b>VI.1. Introducción .....</b>	<b>321</b>
<b>VI.2. Desorción a Temperatura Programada de Piridina (TPD-Py) .....</b>	<b>323</b>
VI.2.1. Introducción.....	323
VI.2.1. Metodología Experimental.....	330
VI.2.2. Resultados Experimentales y Discusión.....	338
<b>VI.3. Determinación de las Propiedades Ácidas mediante Espectroscopía Infrarroja de Reflexión Difusa (DRIFT-Py) .....</b>	<b>365</b>
VI.3.1. Introducción.....	365
VI.3.2. Metodología Experimental .....	367
VI.3.3. Resultados Experimentales y Discusión.....	369
<b>VI.4. Reducción a Temperatura Programada (TPR) .....</b>	<b>382</b>
VI.4.1. Introducción.....	382
VI.4.2. Metodología Experimental .....	384
VI.4.3. Resultados Experimentales .....	387
<b>VI.5. Bibliografía .....</b>	<b>398</b>
<b>● <u>Capítulo VII. Oxidación Selectiva de Benceno .....</u></b>	<b>403</b>

<b>VII.1. Introducción.....</b>	<b>405</b>
VII.1.1. Producción de Fenol.....	414
VII.1.1.1 Métodos Clásicos.....	414
VII.1.1.2 Antecedentes del proceso a partir de decumeno.....	417
VII.1.1.3 Desarrollo de nuevos procesos de Oxidación de Benceno a Fenol.....	418
VII.1.1.3.1 En fase líquida.....	422
VII.1.1.3.1 En fase gaseosa.....	427
<b>VII.2. Dispositivo Experimental.....</b>	<b>436</b>
VII.2.1. Descripción del Equipo de Reacción y del Sistema de Análisis.....	436
VII.2.2. Análisis Cromatográfico de Productos.....	442
VII.2.3. Procedimiento Experimental .....	446
VII.2.4. Expresión de los Resultados Catalíticos .....	447
VII.2.5. Control de la Difusión.....	449
<b>VII.3. Actividad Catalítica en la Reacción de Oxidación     Selectiva de Benceno.....</b>	<b>454</b>
VII.3.1. Introducción.....	454
VII.3.2. Resultados Experimentales y Discusión.....	457
<b>VII.4. Estudio de la Desactivación de los Catalizadores.....</b>	<b>474</b>
VII.4.1. Desactivación de los Catalizadores por formación de Coque.....	474
VII.4.2. Caracterización de los Catalizadores Usados	

o Coquizados.....	478
VII.4.2.1DRX de los catalizadores usados.....	482
VII.4.2.2UV-vis de los catalizadores usados.....	483
VII.4.2.3ATG-ATD de los catalizadores usados..	484
VII.4.2.4Propiedades Texturalesde los catalizadores usados .....	492
VII.4.2.5Espectroscopia Mössbauer de los catalizadores usados.....	495
VII.4.3. Regeneración de los catalizadores coquizados...	497
<b>VII.5. Bibliografía.....</b>	<b>505</b>
 <b>● <u>Capítulo VIII. Conclusiones</u>.....</b>	 <b>514</b>



# **Capítulo I**

***Objetivos***

***Metodología y Diseño Experimental***

***Plan de Trabajo***

***Grado de Innovación Previsto***

---

---





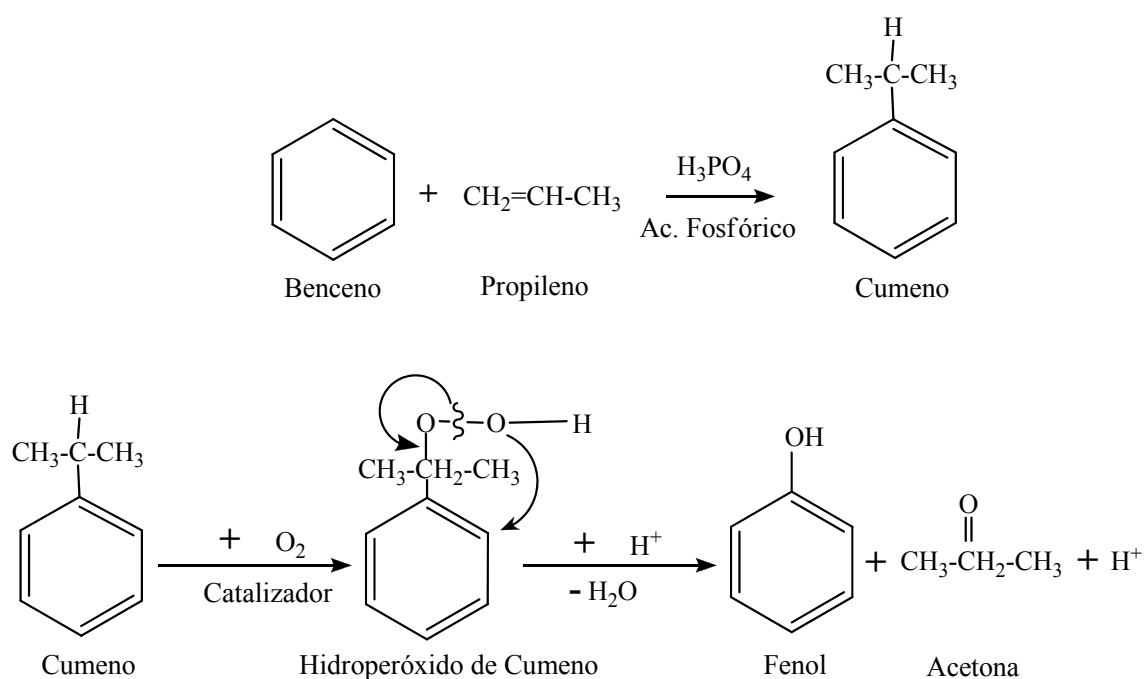


## I.1.-OBJETIVOS

La presente Memoria, englobada dentro del amplio Plan de Investigación que el Departamento de Química Orgánica viene desarrollando en el campo de la Catálisis Heterogénea, tiene como **objetivo principal** la investigación de sistemas catalíticos basados en Fósforo, Aluminio y Hierro y su aplicabilidad para la obtención directa de Fenol a partir de Benceno, en fase gaseosa.

Desde que en marzo de 1867, el cirujano británico Joseph Lister, en un artículo publicado en la revista médica "*TheLancet*" propuso por primera vez el fenol, como desinfectante para esterilizar heridas, vendajes e instrumentos quirúrgicos, hasta la actualidad, la utilización del fenol ha experimentado un incremento progresivo, que incluye la preparación de fertilizantes, pinturas, caucho, asbesto, resinas sintéticas, colorantes, medicamentos, plaguicidas, sustancias aromáticas y aceites lubricantes, entre otras aplicaciones. En la actualidad, más del 95% de la producción

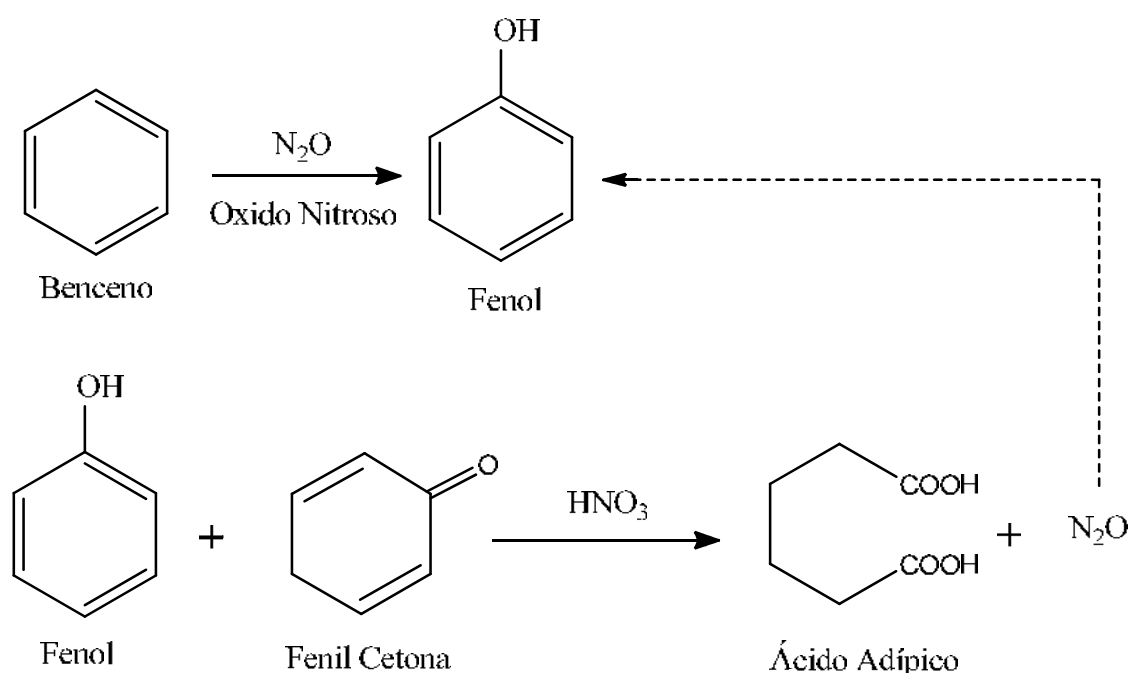
mundial de fenol, que excede los 5,5 millones de toneladas por año, se lleva a cabo industrialmente por el proceso Hock, el cual parte de benceno y propileno para producir cumeno (isopropilbenceno), el cual es, con posterioridad, oxidado con oxígeno atmosférico, seguido de una ruptura del hidroperóxido de cumeno formado en presencia de un ácido para producir 2-propanona (acetona) y fenol en una relación molar 1:1. El esquema de este proceso es el que aparece en la Figura I.1.1.:



**Figura I.1.1.-** Esquema del proceso industrial Hock para la obtención de fenol a partir de benceno y propileno.

Es obvio que este proceso (varias etapas y una de ellas implica el empleo de un ácido mineral), no solo no está de acuerdo con la Química “verde” o Química sostenible, sino que además su eficacia económica depende mucho de la demanda de acetona en el mercado. Es por esto que la síntesis directa de fenol, o lo que es igual, en una sola etapa, por

hidroxilación de benceno, sea una de las reacciones de oxidación más atractivas hoy en día, no sólo desde el punto de vista de la síntesis orgánica sino también de la industria química. Pero, a la vez, también es uno de los problemas más difíciles de resolver en el campo de la síntesis orgánica. De hecho esta reacción y la conversión directa de metano a metanol son, a menudo, incluidas dentro de los diez desafíos de la Química moderna. En los últimos años han aparecido muchos artículos y patentes relacionados con esta reacción tanto en fase gaseosa como en fase líquida. Por ejemplo, algunas empresas como Solutia Inc. (St. Louis, U.S.A) desde el año 2000 han puesto en funcionamiento plantas de producción de fenol, siguiendo la siguiente ruta, Figura I.1.2.:



**Figura I.1.2.-** Esquema del proceso industrial de la empresa Solutia Inc. para la obtención de fenol a partir de benceno.

Este nuevo proceso evita la producción de cumeno y acetona, y recicla  $\text{NO}_2$ , eliminando corrientes de aguas residuales y emisiones de  $\text{NO}_x$ .

No obstante, todavía no existe un proceso y/o un sistema catalítico idóneo para llevar a cabo la reacción de forma satisfactoria. Teniendo en cuenta esto, y en el contexto de una amplia investigación que nuestro grupo viene desarrollando, relacionada con la síntesis y caracterización de nuevos sistemas catalíticos aplicables a procesos de oxidación selectiva de interés, tanto desde el punto de vista industrial como de la Química Fina, se encuentra incluida la investigación que proponemos. En concreto, se estudiarán sistemas basados en fosfatos de aluminio amorfo, sólidos de moderada acidez capaces de adsorber (activar) la molécula de benceno y/o la de oxidante, modificados por la introducción de hierro, que promovería la formación del enlace C-O. Como agente oxidante se empleará fundamentalmente óxido de dinitrógeno ( $\text{N}_2\text{O}$ ) que es un oxidante benigno en tanto que genera  $\text{N}_2$  y posee un porcentaje de oxígeno activo importante (36%). Además, la descomposición del propio  $\text{N}_2\text{O}$  (cuya fuente fundamentalmente se encuentra en las plantas de producción de ácido nítrico) para evitar emisiones a la atmósfera, dado que forma parte de los gases que contribuyen al efecto invernadero, constituye otro problema actual todavía sin resolver y constituiría, por tanto, un interés adicional de la investigación.

Teniendo en cuenta todas estas consideraciones, decidimos llevar a cabo el plan de investigación realizado en esta Memoria, que, básicamente, se puede dividir en los siguientes apartados u objetivos:

**(a)** Síntesis de nuevos sistemas a base de fósforo, aluminio e hierro, a fin de obtener catalizadores activos, selectivos y más estables

y/o económicos para el proceso de hidroxilación del benceno, en fase gaseosa. Serán sistemas obtenidos por coprecipitación, partiendo de las sales y ácidos correspondientes, y por impregnación de fosfatos de aluminio amorfos con una sal de hierro, a fin de estudiar la influencia que el método de síntesis pudiera ejercer sobre el comportamiento de los sólidos. Asimismo, la influencia de la composición y del tratamiento térmico de los sólidos también se estudiará para lo que se sintetizarán sistemas con diferentes porcentajes en hierro y aluminio y sometidos a diferentes temperaturas de calcinación. También, como sistemas de referencia, se sintetizarán los correspondientes sistemas binarios a base de fósforo/aluminio y fósforo/hierro.

**(b)** Caracterización exhaustiva de los sólidos sintetizados: composición química superficial, propiedades texturales y caracterización estructural, ácido-base y oxidante-reductora. También, se realizarán los análisis que se consideren oportunos a los sólidos una vez sometidos al “test catalítico”.

**(c)** Puesta a punto de la reacción de hidroxilación del benceno: condiciones experimentales y programa de análisis cualitativo y cuantitativo de los reactantes y productos de reacción. Evaluación del comportamiento catalítico de los sistemas en la hidroxilación del benceno, en presencia de óxido de dinitrógeno, en condiciones cinéticas, lo que permitirá una comparación fiable de los catalizadores en término de actividad/selectividad/estabilidad.

**(d)** En base a los resultados se buscarán relaciones entre sus comportamientos y la estructura de las especies activas y/o

propiedades ácidas y oxidantes-reductoras. Este estudio nos permitirá avanzar en el mecanismo de reacción y por ende en los centros activos implicados en la reacción objeto de estudio. Se incidirá de manera especial en la estabilidad de los sistemas catalíticos y en los mecanismos de regeneración, si es el caso.



## **I.2.- METODOLOGÍA Y DISEÑO EXPERIMENTAL**

A la vista de los objetivos que se pretenden alcanzar, la Metodología y el Diseño Experimental a seguir pueden esquematizarse en los siguientes apartados:

### **(a) Síntesis de los materiales catalíticos.**

Se prepararán, nuevos sistemas a base de fósforo, aluminio e hierro, siguiendo un proceso de *gelificación* con hidróxido amónico, habitualmente empleado por nuestro Grupo de Investigación. Serán, como ya se ha indicado anteriormente, sistemas obtenidos por coprecipitación, partiendo de las sales y ácidos correspondientes, y por impregnación de fosfatos de aluminio amorfos con una sal de hierro, a fin de estudiar la influencia que el método de síntesis pudiera ejercer sobre el comportamiento de los sólidos. Asimismo, la influencia de la

composición y del tratamiento térmico de los sólidos también se estudiará, para lo que se sintetizarán sistemas con diferentes porcentajes en hierro y aluminio y sometidos a diferentes temperaturas de calcinación. También, como sistemas de referencia, se han sintetizado los correspondientes sistemas binarios a base de fósforo/aluminio y fósforo/hierro.

Los sistemas a base de fósforo-aluminio-hierro, serán sistemas con una relación molar teórica  $\text{Al}+\text{Fe}/\text{P}=1$  y con distinto contenido en hierro (relación molar teórica  $\text{Fe}/\text{Al}$  comprendida entre 0,01 y 1). La fórmula genérica teórica de los sólidos obtenidos será:  $\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$  ( $x = 0.01-1$ ;  $\text{Al}+\text{Fe}/\text{P}=1$ ). También se obtendrán Fosfatos simples:  $\text{AlPO}_4$ ;  $\text{FePO}_4$  ( $\text{M}/\text{P}=1$ ).

Además se prepararán sistemas catalíticos mixtos por impregnación hasta humedad incipiente (sistemas de hierro soportado sobre fosfato de aluminio, previamente obtenido por precipitación). Los porcentajes de Fe, Al y P, así como las temperaturas de calcinación, serán análogos a los sistemas coprecipitados.

#### **(b) Caracterización de los sólidos sintetizados.**

■ Determinación de la composición elemental del bulk por medio de la Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS ) usando un equipo ICP-MS ELAN-DRC-e (Perkin-Elmer), que permite análisis múltiple.

■ Determinación de la composición elemental superficial por medio de la técnica Energía Dispersiva de rayos X (EDX), empleando un

Microscopio Electrónico de Barrido (“SEM”), modelo JSM 6300, equipado con un detector Oxford Instruments, modelo Link ISIS que permite realizar medidas de análisis químico por energía dispersiva de rayos X (EDX) de la superficie de los sólidos estudiados.

■ Determinación de la composición elemental superficial y del estado de oxidación del hierro por medio de la Espectroscopía de fotoelectrones producidos por rayos X (“XPS”) usando un espectrómetro Leibold-Heraeus LHS10, equipado con un analizador de electrones semiesférico (PHOIBOS HSA 3500-150, SPECS), con una fuente dual de rayos X que permite análisis múltiple.

■ Determinación de las propiedades químico-texturales a partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a la temperatura de nitrógeno líquido, con un sistema Micromeritics ASAP2000, empleando el método BET.

■ Análisis estructural de los sólidos haciendo uso de las siguientes técnicas:

- Difracción de rayos X (“XRD”), empleando un difractómetro Siemens D500. Se trabajará con la radiación K $\alpha$  del Cu ( $\lambda=1,5406$ ), filtro de Ni y monocromador de grafito.
- Análisis termo-gravimétrico y termo-diferencial (“ATG-ATD”) de los catalizadores sin calcinar, se llevará a cabo en un equipo Setaram modelo SetSys12.

■ Análisis estructural superficial haciendo uso de las siguientes técnicas:

- Espectroscopía Infrarroja de Reflectancia Difusa (“DRIFT”), en un espectrofotómetro infrarrojo Bomem modelo MB-3000 equipado con una "cámara ambiental" (SpectraTech, P/N 0030-100).
- Espectroscopía Raman (“FT-Raman”), en un espectrómetro Renishaw Raman in Via equipado con un microscopio Leica DM LM y un diodo láser HPNIR ( $\lambda=785\text{nm}$ ) como fuente de excitation.
- Espectroscopía Ultravioleta-Visible de Reflectancia Difusa (“DR UV-Vis”), en un espectrofotómetro UV-Visible Varian, modelo Cary 1E.
- Espectroscopía Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ , a temperatura ambiente en un espectrómetro acelerador constante EG&G en modo de transmisión.
- Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ángulo mágico (“MAS NMR”) de los núcleos  $^{27}\text{Al}$  y  $^{31}\text{P}$  usando un espectrómetro multinuclear Bruker ACP 400.

■ Análisis morfológico haciendo uso de las siguientes técnicas:

- Microscopía electrónica de barrido (“SEM”), llevada a cabo con un aparato JEOL, modelo JSM-6300, equipado con un detector Oxford Instruments, modelo Link Isis.
- Microscopía electrónica de transmisión (“TEM”), empleando un microscopio Philips CM-10 (80 kV).

- Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (“HRTEM”), empleando un microscopio JEOL JEM 2010 (200 kV) equipado con un detector EDX.

■ Determinación de las propiedades ácidas superficiales, mediante desorción a temperatura programada de piridina (“TPD-Py”) utilizando un equipo de análisis PID Eng&Tech, S.L. dotado de un detector de conductividad térmica (TCD).

■ Evaluación de las propiedades ácidas superficiales mediante espectroscopía infrarroja de reflexión o reflectancia difusa por transformada de Fourier de los catalizadores saturados de piridina (“DRIFT-Py”), realizados en un espectrofotómetro infrarrojo Bomen modelo MB-3000 equipado con una "cámara ambiental" (SpectraTech, P/N 0030-100).

■ Determinación de las propiedades oxidante-reductoras, mediante la técnica de termorreducción programada (“TPR”) usando un aparato Micromeritics TPD/TPR/TPO AutoChem II 2920 acoplado con un detector de conductividad térmica.

### **(c) Oxidación selectiva de benceno a fenol.**

Las reacciones de oxidación de benceno se llevarán a cabo en un reactor de lecho fijo y flujo continuo, en línea con un cromatógrafo de gases y dispuesto en un sistema totalmente calefactado para evitar condensaciones. El cromatógrafo, FISON modelo CG 8000, controlado

por un sistema informático dispone de dos válvulas de 10 y 6 vías, tres columnas (una capilar y dos empaquetadas en serie) y dos detectores [de ionización de llama (FID) y conductividad térmica (TCD)] que nos permitirá el análisis simultáneo de los productos de la reacción.

### **I.3.- PLAN DE TRABAJO**

El Plan de Trabajo previsto se resume en los siguientes puntos:

#### **1.- Síntesis de sistemas de referencia Al-P y Fe-P, sistemas P-Al-Fe coprecipitados y de sistemas P-Al-Fe soportados.**

1.1.- Síntesis de los sistemas de referencia aluminio-fósforo y hierro-fósforo, a partir de las cantidades adecuadas de disoluciones de tricloruro de aluminio hexahidratado ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), como fuente de aluminio para el sistema de referencia P-Al y nitrato de hierro (III) nonahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), como fuente de hierro para el sistema de referencia P-Fe. Seguidamente, se añade ácido fosfórico,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%, en peso), como fuente de fósforo, luego se neutraliza lentamente

añadiendo hidróxido amónico (25% en peso) que actúa como agente gelificante.

1.2.- Síntesis de sistemas fósforo-aluminio-hierro coprecipitados:  
estos sistemas se prepararán a partir de una mezcla de las cantidades adecuadas de disoluciones acuosas de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85% en peso) con la finalidad de obtener sistemas con una relación molar  $\text{Al}+\text{Fe}/\text{P}=1$  y con distinto contenido en hierro (relación molar teórica  $\text{Fe}/\text{Al}$  comprendida entre 0,01 y 1). La mezcla se realizará en baño de hielo y con agitación constante. Posteriormente, se adicionará amoníaco acuoso (hidróxido amónico, 25% en peso) como agente precipitante. El gel se deja en reposo durante 12 h, tras lo cual es filtrado y lavado con 2-propanol. Después el precipitado es secado en estufa a  $120^\circ\text{C}$  durante 24 h. Este sólido fue, seguidamente, calcinado en aire durante 3 horas a 450 y  $550^\circ\text{C}$ .

1.3.- Síntesis de sistemas fósforo-aluminio-hierro impregnados:  
los sistemas catalíticos impregnados, se sintetizarán a partir del fosfato de aluminio coprecipitado calcinado a  $350^\circ\text{C}$ , que se utiliza como soporte del hierro. Para ello, se añadirá al soporte volúmenes necesarios de una disolución  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  para obtener porcentajes de hierro de 0,5 y 1 % en peso. Luego se secan los catalizadores en estufa 24 h a  $120^\circ\text{C}$  y se tamizan hasta conseguir un diámetro de partícula inferior a 0,149 mm. Finalmente, los sólidos resultantes, son calcinados en aire a 450 y  $550^\circ\text{C}$ , respectivamente, durante cuatro horas.



## **2.- Caracterización de los materiales sintetizados.**

2.1.- Determinación de la composición real del bulk de los catalizadores por la técnica anteriormente mencionada “ICP-MS”, así como la composición superficial de los sólidos mediante las técnicas anteriormente indicadas “EDX” y “XPS”.

2.2.- Obtención de las isothermas de adsorción-desorción lo que permitirá determinar el tipo de porosidad de los sólidos así como los valores de las propiedades texturales: área superficial y volumen y tamaño medio de poro.

2.3.- Análisis estructural de las especies de hierro, aluminio y fósforo. Se estudiará también los posibles cambios que por efecto de las disoluciones impregnantes y/o tratamiento térmico puedan experimentar los soportes. Se emplearán las técnicas relacionadas en el apartado de Metodología Experimental.

2.4.- Determinación del estado de oxidación del hierro (“XPS”, Método de la ortofenantrolina y Espectroscopía Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ ) y su tendencia a la reducción, mediante la realización y análisis de los perfiles de termorreducción programada (“TPR”).

2.5.- Evaluación de las propiedades ácidas y básicas (o redox) de los sistemas catalíticos mediante experimentos de quimisorción de piridina, a temperaturas próximas a las que se emplearán en la reacción de oxidación de los hidrocarburos.

### **3.- Oxidación selectiva de benceno a fenol, en fase gaseosa, y en presencia de óxido nitroso ( $N_2O$ ).**

3.1.- Estudio de las variables de reacción. Para ello, y tomando como base el benceno, se estudiará la influencia que sobre la velocidad de reacción y selectividad hacia los productos ejercen las variables de reacción: temperatura, masa de catalizador, relación  $N_2O$ /hidrocarburo, flujo de hidrocarburo alimentado y tiempo de contacto.

3.2.- Estudio del comportamiento catalítico a condiciones cinéticas. A partir de los resultados obtenidos en el apartado anterior, se seleccionarán las condiciones a las cuales la velocidad de reacción esté controlada por el paso químico -control cinético-. En estas condiciones, se compararán los valores de actividad/selectividad de los diferentes sistemas catalíticos y se buscarán relaciones entre sus comportamientos catalíticos y la estructura de las especies activas y/o propiedades ácido-básicas y oxidante-reductoras de dichos sistemas. Este estudio nos permitirá avanzar en el mecanismo de reacción y por ende en los centros activos implicados en la reacción de oxidación del benceno.

3.3.- Estudio de la estabilidad de los sistemas catalíticos y de los mecanismos de regeneración, si es el caso.

#### **I.4.- GRADO DE INNOVACION PREVISTO**

No existen datos bibliográficos sobre la utilización de los fosfatos mixtos de hierro y aluminio en la hidroxilación selectiva de benceno a fenol, en un solo paso o etapa de reacción, en fase gaseosa, usando óxido nitroso como oxidante. De obtener resultados positivos en el comportamiento catalítico de estos sistemas de hierro, aluminio y fósforo en dicha reacción de oxidación, dispondríamos de unos catalizadores activos, selectivos y más estables y/o económicos para el proceso de hidroxilación del benceno, en fase gaseosa, que el que actualmente se utiliza en la industria y que resulta altamente contaminante. Por tanto, este estudio nos permitirá disponer de catalizadores sólidos perfectamente caracterizados que podrían ser aplicados en un futuro en esta reacción, y en la oxidación, tanto en fase gaseosa como en fase líquida, de otros hidrocarburos así como de otros compuestos orgánicos de interés industrial o de la Química Fina.

Además, permitirá conocer más acerca de las características idóneas de un catalizador aplicable a este tipo de procesos de oxidación selectiva.

Por otra parte, el óxido nitroso ( $N_2O$ ) que se usa como oxidante en esta reacción de oxidación selectiva de benceno a fenol, es un compuesto gaseoso perjudicial para el medioambiente (está relacionado con la destrucción de la capa de ozono y con el calentamiento global del planeta por efecto invernadero). Las emisiones de  $N_2O$  proceden principalmente de:

- Plantas de producción de ácido nítrico.
- Plantas de producción de ácido adípico (producto intermedio en la fabricación de polímeros de nylon).
- Combustión de biomasa.
- Combustibles de origen fósil.
- Actividades agrícolas.
- Gases de escape de los vehículos (industriales, turismos, etc.).

El  $N_2O$  en la atmósfera aumenta un 0,2% al año, por lo que existe la necesidad de desarrollar métodos adecuados para su eliminación y/o emisión controlada.

Los métodos propuestos actualmente consisten en la eliminación del  $N_2O$  mediante su descomposición a oxígeno ( $O_2$ ) y nitrógeno ( $N_2$ ) molecular. El principal inconveniente que encuentran es que requieren temperaturas superiores a  $625^{\circ}C$  para que esta descomposición ocurra espontáneamente. No obstante, se puede descomponer la molécula a menor temperatura empleando un catalizador adecuado. Por tanto, el uso del  $N_2O$  como oxidante para esta reacción de oxidación selectiva, supone dar utilidad a un gas contaminante, y resolver en parte, el

problema medioambiental que genera, lo cual supone un valor añadido a esta investigación.





# Capítulo II

## *Introducción*









## **II.1- INTRODUCCIÓN**

La preocupación que existe actualmente por el medioambiente en la comunidad científica y en las autoridades y organismos, tanto públicos como privados, que se dedican al estudio de la contaminación ambiental en general y al cambio climático en particular, ha motivado que en los últimos años surja un enfoque nuevo dentro de la química, el cual tiene como objetivo principal prevenir o minimizar la contaminación que se genera, tanto a nivel industrial como en cualquier otro sector de la sociedad, desde su origen. Es lo que se ha denominado “Química Verde”. En este sentido, el aumento de las regulaciones y normativas medioambientales ha llevado a la necesidad de nuevos planteamientos alternativos en las distintas tecnologías industriales, como es el desarrollo de catalizadores más eficientes y selectivos.

Mediante la sustitución de catalizadores ácidos líquidos por catalizadores sólidos, la catálisis heterogénea está jugando un papel importante en el desarrollo de procesos medioambientalmente benignos

en la química del petróleo y en la producción de sustancias químicas de alto valor añadido “Fine Chemicals” [1, 2].

La catálisis heterogénea, aplicada a las reacciones orgánicas, es de gran utilidad tanto para la química a escala de laboratorio como para la industria química moderna. De esta forma, es esencial en la producción de combustibles, en la preparación y en el procesado de plásticos, y de compuestos químicos necesarios para el desarrollo de nuevos productos que demanda la sociedad.

Las oportunidades que ofrecen los catalizadores heterogéneos como sustitutos de ácidos o bases líquidos tipo Brönsted o Lewis ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{NaOH}$ , etc.) son muy importantes, puesto que, además de la posibilidad de diseñar un catalizador ajustado a las demandas de una reacción concreta, presentan numerosas ventajas para la industria química entre las que cabe destacar [1-5]:

- Fácil separación del catalizador de los reactivos y/o productos.
- Fácil reciclado del propio catalizador.
- Menor producción de productos no deseados.
- Menor contaminación del producto por el catalizador.
- Fácil adaptabilidad a un proceso continuo.

Por todo ello, existe un gran interés en la industria química para sustituir los catalizadores homogéneos por catalizadores heterogéneos.

El diseño de un catalizador heterogéneo supone el control de la química superficial y de la geometría superficial del sólido a escala micro- y mesoporosa. Esto es debido a una serie de requerimientos que son necesarios para que cualquier catalizador sea altamente activo, como por ejemplo: elevada área superficial y/o alta dispersión de las

fases activas sobre la superficie del material, así como una rápida transferencia de materia de los reactantes y productos desde/hacia los centros catalíticamente activos. En todas estas características es fundamental la estructura porosa de estos materiales, la cual se genera, normalmente, en las etapas de cristalización y/o tratamiento posterior, y consiste en poros aislados o interconectados que pueden tener formas y tamaños similares o diferentes.

La porosidad de un material se podría definir como la medida de sus espacios vacíos, esto es, de los poros que lo constituyen. La palabra “poro” proviene del término latino *pórus*, y éste a su vez del griego *πόρος* (poros), el cual significa paso-pasadizo-pasaje. Esta definición claramente permite imaginar el papel de un poro como un pasadizo o camino entre la superficie externa e interna de un sólido, permitiendo el paso de gases o vapores, dentro, a través o fuera del propio sistema poroso.

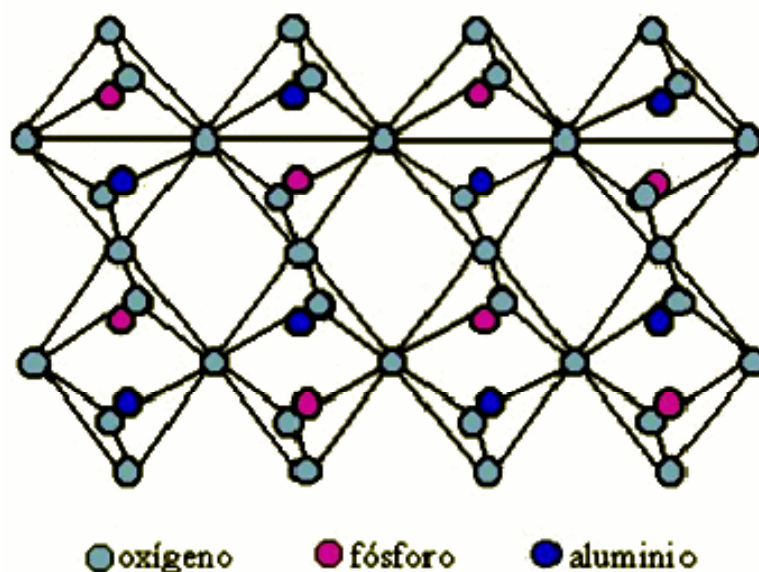
Los materiales porosos se han estudiado ampliamente de acuerdo a sus aplicaciones como catalizadores y/o soportes. Estos sólidos porosos se clasifican según la IUPAC [6] en función del tamaño de poro, de la siguiente manera:

- Materiales microporosos: Aquéllos que presentan un diámetro de poro inferior a 20 Å (< 2 nm).
- Materiales mesoporosos: Aquéllos que presentan un diámetro de poro comprendido entre 20 y 500 Å (2-5 nm).
- Materiales macroporosos: Aquéllos que presentan un diámetro de poro superior a 500 Å (> 50 nm).

### II.1.1- FOSFATOS DE ALUMINIO

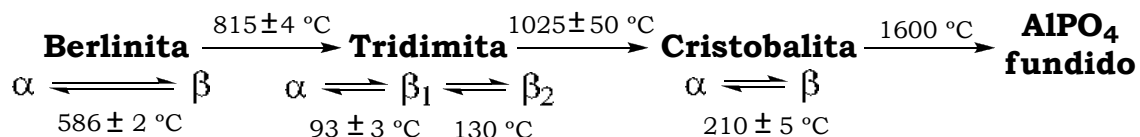
El ortofosfato de aluminio es un sólido mesoporoso con propiedades ácido-base que puede actuar como catalizador tanto puro, como formando parte de sistemas bicomponentes, o como soporte de otras fases activas. Es sin duda el fosfato más importante desde el punto de vista de la Catálisis y probablemente uno de los sólidos más aplicados y estudiados. Incluso hoy en día sigue siendo objeto de estudio como tal y formando parte de materiales zeolíticos y como soporte para la inmovilización covalente de enzimas.

El par de átomos Al-P es isoelectrónico y de tamaño análogo al Si-Si, de ahí que el fosfato de aluminio sea isoestructral a la sílice, cuya estructura tetraédrica presenta el átomo de silicio en el centro y los de oxígeno compartiendo los vértices. En el fosfato de aluminio, la mitad de las posiciones ocupadas por los átomos de silicio están ocupadas por aluminios y la otra mitad por átomos de fósforo, alternándose en su estructura, tal y como puede observarse en la Figura II.2.1.



**Figura II.2.1.-Estructura del fosfato de aluminio.**

El fosfato de aluminio presenta seis estructuras cristalinas diferentes, análogas a las de la sílice, que se transforman unas en otras de acuerdo al esquema mostrado en la Figura II.2.2. En la mayoría de los casos, cristaliza como tridimita, aunque en su difractograma de rayos-X suele mostrar varias líneas alteradas debido a la presencia de defectos estructurales.

**Figura II.2.2.- Fases de cristalización del fosfato de aluminio.**

El método de preparación u obtención más habitual consiste en un método sol-gel que implica la mezcla de disoluciones acuosas de ácido fosfórico y sales de aluminio, empleando diferentes bases como agentes precipitantes o gelificantes, como el óxido de etileno, propileno, hidróxido amónico, etc. Una vez adoptadas las condiciones idóneas de precipitación se forma el  $\text{AlPO}_4$ .

En la década de los años ochenta, Marinas y col. [7-12] inician una amplia investigación en relación a este fosfato que pone de manifiesto la íntima relación existente entre las propiedades texturales, químico-superficiales y, por ende, en el comportamiento catalítico del sólido, en función de las variables empleadas en su síntesis. El efecto de la sal de partida (nitratos, sulfatos, cloruros de aluminio, entre otros); del medio de gelificación (óxido de etileno; de propileno; hidróxido amónico...etc.); del pH final de precipitación; de la relación P/Al (mayor,

menor o igual a la unidad) y del tratamiento térmico al que es sometido el sólido, fue evaluado. Estos parámetros permiten el diseño del sólido más idóneo para cada proceso industrial.

De todas las variables el efecto más determinante es el del tratamiento térmico. Así, la calcinación en aire entre 500-1000°C conduce a la deshidroxilación de grupos hidroxilos y por tanto al cambio en el balance de centros ácidos Bronsted-Lewis así como a la desaparición progresiva del aluminio octaédrico, que existe inicialmente junto al tetraédrico. El tratamiento por encima de 1000°C conlleva una gran disminución en el área superficial y en la mesoporosidad debido a la transformación del fosfato amorfo en un sólido perfectamente cristalino. Para una relación P/Al igual a 1, la naturaleza de la sal de aluminio de partida así como el agente precipitante contribuyen en mayor o menor grado a tales transformaciones texturales, estructurales y de sus propiedades químicas.

Respecto a la **superficie específica del sólido**, las variables que más afectan a esta propiedad textural fundamental para las propiedades catalíticas del fosfato, son los reactivos utilizados (sal de partida y medio de gelificación, como ya se indicó anteriormente), además del pH final de precipitación y de la relación P/Al. Así Tada y col. [13], observaron que la superficie alcanza su máximo con una relación P/Al=0.33 para un pH=5 de precipitación, siendo de 655 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Alberola y Marinas [14] midieron el área y la distribución del tamaño de poro de diversos fosfatos de aluminio, gelificados en diferentes medios. Tomando como referencia un ortofosfato de aluminio gelificado en medio amoniacal, se comprobó que la superficie del sólido obtenido

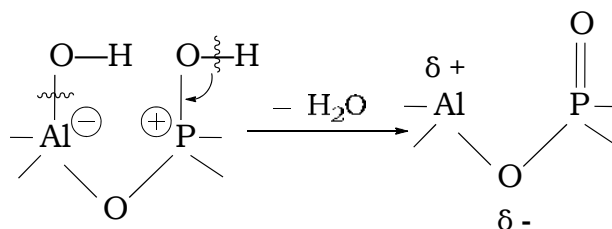


aumenta si el medio gelificante es un oxirano, como el óxido de etileno o de propileno. El mismo efecto se consigue si al medio de reacción se añade urea, cuya descomposición durante el proceso de calcinación promueve el desarrollo de poros de mayor tamaño en el sólido.

Las **propiedades ácidas y básicas superficiales** también experimentan cambios cuando se modifica el agente gelificante o se añaden aditivos al medio de reacción como urea, cationes alcalinos ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ ) o aniones ( $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  etc.) [15-19]. Los fosfatos así tratados han sido probados en reacciones "test" de isomerización de esqueleto de ciclohexeno a metilciclopentenos [20] y craqueo de cumeno [21]. En líneas generales, los cationes alcalinos aumentan el número de centros básicos manteniendo el de centros ácidos, mientras que la adición de aniones durante la síntesis, aumenta la acidez del sólido. Este aumento es función tanto del porcentaje de ion añadido como de su naturaleza, así, a mayor porcentaje mayor acidez mostrando los sólidos impregnados con iones sulfato mayor acidez que los impregnados con fluoruro.

La **fortaleza y concentración de centros ácidos** en este material catalítico ha sido medida por una gran variedad de técnicas. Las propiedades ácidas varían con la relación Al/P y el contenido de grupos OH. En la superficie del fosfato de aluminio estequiométrico (Al/P=1) se puso de manifiesto la existencia de centros ácidos de Brönsted y de Lewis mediante estudios de IR de adsorción de piridina y 2,6-dimetilpiridina [22]. Los grupos hidroxilo unidos a P son ácidos y su acidez se ve aumentada por los enlaces de hidrógeno con grupos Al-OH, actuando como ácidos de Brönsted. Cuando se desgasifica a alta temperatura, los grupos OH se condensan para formar centros ácidos de Lewis. La transformación de centros ácidos de Brönsted en centros

ácidos de Lewis se ha esquematizado de la siguiente manera, Figura II.2.3.:



**Figura II.2.3.-** Esquema de la formación de centros ácidos de Lewis en la superficie del catalizador por deshidratación de grupos hidroxilo contiguos.

Los iones óxido en el fosfato de aluminio deshidratado se encuentran, principalmente, sobre los átomos de P, siendo el enlace P=O de naturaleza covalente. Por ello, estos iones óxido no pueden actuar como centros básicos. Se ha demostrado la existencia de dos tipos de centros ácidos de Lewis, mediante IR, por medidas de coadsorción de amoníaco y piridina; uno está aislado y el otro forma un par con un centro básico adyacente [23].

El contenido de OH en estos fosfatos varía con el procedimiento de preparación. Comparando los sólidos obtenidos en amoníaco acuoso, óxido de etileno y óxido de propileno, tanto las propiedades ácidas como básicas son mayores en el preparado en amoníaco acuoso [24]. La presencia de centros básicos en fosfato de aluminio ha sido confirmada por métodos de valoración [25], y de adsorción de fenol [24]. El número de centros básicos es pequeño, siendo en la mayoría de los casos, aproximadamente, un orden de magnitud menor que el de los centros ácidos.

La **porosidad y tamaño de partícula** también han sido objeto de

estudio, así Petrakis y col. [26] “modularon” las mesoporosidades de los fosfatos sólidos de aluminio o de hierro, modificando las proporciones de fósforo, lo que hace variar el grado de cristalinidad del correspondiente fosfato. Por otra parte, el Grupo de Investigación de Kagawa [27] logró obtener partículas ultrafinas en M-PO (M=Al, Mg, Ca y Zr) sintetizando a los correspondientes sistemas por la técnica de plasma-spray inductivamente acoplado.

Por otra parte, también se ha estudiado la formación de  $\text{AlPO}_4$  por ácido fosforoso y fosfórico a ciertos materiales como montmorillonitas modificadas [28], cuya actividad catalítica depende de la proporción de ortofosfato producido, o a  $\gamma$ -alúminas normales [29].

En cuanto a su **actividad catalítica**, el fosfato de aluminio ha sido aplicado, como catalizador, en un gran número de procesos orgánicos. En muchos casos los autores han encontrado buenas correlaciones entre la actividad catalítica de estos sólidos y la acidez o basicidad superficial que presentan, dependiendo del proceso estudiado. El buen comportamiento catalítico del  $\text{AlPO}_4$  y sistemas relacionados, ha sido puesto de manifiesto en reacciones típicas catalizadas por centros ácidos como craqueo de hidrocarburos; alquilación de hidrocarburos aromáticos; isomerización de olefinas; conversión de alcoholes, etc. También se ha utilizado en la hidrogenación oxidativa de alquilaromáticos, especialmente de etilbenceno a estireno sobre diversos óxidos que contienen óxido de fósforo [25]. El fosfato de aluminio es el que presenta mayor actividad, lo cual ha sido explicado por la presencia de centros ácidos y/o centros básicos. Aunque la reacción no es ácido-básica, los centros ácidos sirven como centros de adsorción para el etilbenceno mientras que los centros básicos activan las moléculas de oxígeno para formar especies  $\text{O}^-$  que sustraen H de los intermedios. El fosfato de aluminio se ha

encontrado que es un excelente catalizador en esta reacción, tanto en presencia de oxígeno [30-33] como en ausencia de un aceptor de hidrógeno [34,35]. También se ha realizado la dehidrogenación de etilbenceno en presencia de nitrobenzén [36].

Por otra parte, los ortofosfatos de aluminio también han sido aplicados como catalizadores formando parte de sistemas bicomponentes, combinados con óxidos metálicos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) [8,30,32, 37-53] y otros fosfatos metálicos (Fe, Mg, Ca, Zn, Ni, Co, Mn, Cr y B) [31,53-55], en un intento de mejorar las propiedades reológicas, ácidas y básicas y texturales del ortofosfato de aluminio. En muchos casos las propiedades catalíticas del sólido obtenido mejoran las del ortofosfato de aluminio puro. En general, en los sistemas mixtos la cristalización del fosfato de aluminio se retrasa, mientras que la acidez superficial aumenta. Además, en el caso de  $\text{AlPO}_4\text{-ZnO}$  y  $\text{AlPO}_4\text{-BPO}_4$  aparecen nuevas especies superficiales que infieren nuevas propiedades al sólido.

El fosfato de aluminio se ha empleado también como soporte de diferentes metales como Pt, Pd, Rh y Ni, de reactivos de oxidación como  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{MoO}_3$ , y de otros compuestos como VPO [20,32,56-64]. Asimismo, se ha utilizado como soporte para la inmovilización covalente de enzimas (lipasas, glucosa oxidasa, fosfatasa ácida, etc...)[65-68].

## II.2.- Bibliografía Capítulo II: Introducción.

- [1] A. Taguchi, F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 77, 1 (2005).
- [2] H. U. Blaser, *Catal. Today*, 60, 161 (2000).
- [3] A. Corma, H. Garcia, *Chem. Rev.*, 102, 3837 (2002).
- [4] A. Corma, H. Garcia, *Chem. Rev.*, 103, 4307 (2003).
- [5] R. Navarro, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, J.M. Marinas, F.M. Bautista, *Appl. Catal. A*, 474, 272 (2014).
- [6] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol y T. Siemieniewska, , *Pure Appl. Chem.*, 57, 603 (1985).
- [7] J.M. Campelo, A. García, J.M. Gutiérrez, D. Luna y J.M. Marinas, *Can. J. Chem.*, 61, 2567 (1983).

- [8] J.M. Campelo, A. García, J.M. Gutiérrez, D. Luna y J.M. Marinas, *Coll. Surf.*, 8, 353(1984).
- [9] J.M. Campelo, J.M. Marinas, S. Mendioroz y J.A. Pajares, *J. Catal.*, 101, 484 (1986).
- [10] J.M. Campelo, A. García, D. Luna y J.M. Marinas, *J. Catal.*, 111, 106 (1988).
- [11] J. Sanz, J.M. Campelo, J.M. Marinas, *J. Catal.*, 130, 642 (1991).
- [12] J.M. Campelo, M. Jaraba, D. Luna, R. Luque, J.M. Marinas, A.A. Romero, J.A. Navío y M. Macías, *Chem. Mater.*, 15, 3352 (2003).
- [13] Tada, A., Yoshida, M., e Hirai, M., *NipponKagakuKaishi*, 1379 (1973).
- [14] Alberola, A., y Marinas, J. M., “*An. R. Soc. Esp.*”,65, 1007 (1969); 66, 585 (1970); 67, 631 (1971); 67, 871 (1971).
- [15] J.M. Campelo, A. García, J.M. Gutiérrez, D. Luna y J.M. Marinas, *J. Colloid Interface Sci.*, 95, 544 (1983).
- [16] J.M. Campelo, A. García, D. Luna y J.M. Marinas, *J. Colloid Interface Sci.*, 102, 107 (1984).
- [17] J.M. Campelo, A. García, D. Luna y J.M. Marinas, *J. Catal.*, 102, 299 (1986).
- [18] J.M. Campelo, A. García, D. Luna y J.M. Marinas, *J. Catal.*, 102, 447 (1986).
- [19] J.M. Campelo, A. García, D. Luna y J.M. Marinas, en “*Preparación of Catalysts IV*”, (Eds. B. Delmon, P. Grange, P.A. Jacobs y G. Poncelet) Elsevier, Amsterdam, 1987, p. 199.

- [20] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, J.A. Navio y M. Macias, *J. Catal.*, 145, 107 (1994).
- [21] Bautista, F. M., Campelo, J. M., García, A., Luna, D., Marinas, J. M., y Romero, A. A., *Appl. Catal. A*, 104, 109 (1993).
- [22] J.M. Campelo, A. Garcia, J.F. Heredia, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, *J. Catal.*, 151, 307 (1995).
- [23] Itoh, H., Tada, A., Hattori, H., y Tanabe, K., *J. Catal.*, 115, 244 (1989).
- [24] Campelo, J. M., Marinas, J. M., Mendioroz, S., y Pajares, J. A., *J. Catal.*, 101, 484 (1986).
- [25] Tagawa, T., Iwayama, K., Ishida, Y., Hattori, T., y Murakami, Y., *J. Catal.*, 79, 47 (1983).
- [26] Petrakis, D. E., Hudson, M. J., Soloukos, A. T., Ponanis, P. J., y Bakas, T. B., *Colloids Surf.*, 90, 191 (1994).
- [27] Kagawa, M., Okomori, M., Suzuki, M., Syono, Y., Yanada, A., y Watanabe, T., *J. Mater. Sci. Lett.*, 8, 1163 (1989).
- [28] Shen, Y.-F., Ko, A.-N., y Grange, P., *Appl. Catal.*, 67, 93 (1990).
- [29] López-Cordero, R., Gil-Llambias, F. J., Palacios, J. M., Fierro, J. L. G., y López-Agudo, A., *Appl. Catal.*, 56, 197 (1989).
- [30] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas y R.A. Quiros, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 82, 759 (1994).
- [31] F.M. Bautista, J.M. Campelo, D. Luna, J.M. Marinas, R.A. Quirós y A.A. Romero, *Appl. Catal. B*, 70, 611 (2007).
- [32] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna y J.M. Marinas,

- J. Catal.*, 107, 181(1987).
- [33] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna y J.M. Marinas, *J. Catal.*, 116, 338 (1989).
- [34] Bautista, F. M., Campelo, J. M., García, A., Luna, D., y Marinas, J. M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*,62, 3670 (1989).
- [35] Bautista, F. M., Campelo, J. M., García, A., Luna, D., y Marinas, J. M., *React. Kinet. Catal. Lett.*,41, 295 (1990).
- [36] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, R.A. Quiros y A.A.Romero, *Catal. Lett.*, 60, 229 (1999).
- [37] J.A. Cabello, J.M. Campelo, A. García, D. Luna y J.M. Marinas, *J. Org. Chem.*, 49,5195 (1984).
- [38] J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas y M.S. Moreno, *J. Colloid Interface Sci.*, 118, 98 (1987).
- [39] A. Blanco, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas y M.S. Moreno, *Appl. Catal.*, 53, 135 (1989).
- [40] J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas y M.S. Moreno, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 85, 2535 (1989).
- [41] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas y A.A: Romero, *Appl. Catal. A*, 96, 175 (1993).
- [42] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas y A.A: Romero, *Appl. Catal. A*, 99, 161 (1993).
- [43] J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, J.A. Navio y M.Macias, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 90, 2265 (1994).



- [44] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, J. León, D. Luna, J.M. Marinas y A.A. Romero, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2, 815 (1995)
- [45] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas y A.A. Romero, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 108, 123 (1997).
- [46] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, M.C. Moreno y A.A. Romero, *Appl. Catal. A*, 163, 261 (1997).
- [47] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas y A.A. Romero, *Appl. Catal. A*, 166, 39 (1998).
- [48] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, M.C. Romero y A.A. Romero, *Appl. Catal. A*, 170, 159 (1998).
- [49] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, M.C. Moreno, A.A. Romero, J.A. Navio y M. Macias, *J. Catal.*, 173, 333 (1998).
- [50] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, G. Colon, J.A. Navio y M. Macias, *J. Catal.*, 179, 483 (1998).
- [51] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, R.A. Quiros y A.A. Romero, *Catal. Lett.*, 60, 229 (1999).
- [52] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, R. León, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, J.A. Navio y M. Macias, *J. Mater. Chem.*, 9, 827 (1999).
- [53] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, R.A. Quiros y A.A. Romero, *Appl. Catal. A*, 243, 93 (2003).
- [54] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas y M.R. Urbano, *J. Mater. Chem.*, 4, 311 (1994).

- [55] J.M. Campelo, M.S. Climent, J.M. Marinas, A.A. Romero, J.A. Navio y M. Macias, *J.Mater. Chem.*, 5, 2019 (1995).
- [56] P.S. Kuo y B.L. Yang, *J. Catal.*, 117, 301 (1989).
- [57] S. Holmes, L. Sartoni, A. Burrows, V. Martin, G.J. Hutching, C. Kiely y J.C. Volta, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 130, 1709 (2000).
- [58] J.M. Campelo, A. García, D. Luna y J.M. Marinas, *Appl. Catal.*, 7, 307 (1983).
- [59] J.A. Cabello, J.M. Campelo, A. García, D. Luna y J.M. Marinas, *J. Catal.*, 94, 1 (1985).
- [60] J.M. Marinas, J.M. Campelo y D. Luna, en “*Catalytic Hydrogenation*”, (Ed. L. Corveny) Elsevier, Amsterdam 1986, p.411.
- [61] M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas, M.E. Sempera, y F. Urbano, *Appl. Catal.*, 43, 41 (1988).
- [62] M.S. Climent, J.M. Marinas y J.V. Sinisterra, *Tetrahedron*, 44, 2968 (1988).
- [63] L.J. Lokshimi y P.K. Rao, *Catal. Lett.*, 21, 345 (1993).
- [64] L. Sartoni, J.K. Bartley, R.P.K. Wells, A. Delimitis, A. Burrows, C.J. Kiely, J.C. Volta y G.J. Hutchings, *J. Mater. Chem.*, 15, 4295 (2005).
- [65] F.M. Bautista, M.C. Bravo, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas y A.A. Romero, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 72, 249 (1998).
- [66] F.M. Bautista, M.C. Bravo, J.M. Campelo, A. García, D. Luna,

J.M. Marinas y A.A. Romero, *Prog. Biotechnol.*, 15, 505 (1998).

**[67]** F.M. Bautista, M.C. Bravo, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas y A.A. Romero, *J. Mol. Catal. B*, 6, 473 (1999).

**[68]** F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, A. Jurado, D. Luna, J.M. Marinas y A.A. Romero, *J. Mol. Catal. B*, 11, 567 (2001)





# **Capítulo III**

## ***Síntesis, Nomenclatura y Composición Química de los Catalizadores***

---







### III.1. SÍNTESIS Y NOMENCLATURA

En la presente Memoria, tal y como se recoge en el apartado de Objetivos, se han sintetizado nuevos sistemas a base de fósforo, aluminio y hierro, siguiendo un proceso de *gelificación* con hidróxido amónico, habitualmente empleado por nuestro grupo de investigación [1-25]. Serán sistemas obtenidos por coprecipitación, partiendo de las sales y ácidos correspondientes, y por impregnación de fosfatos de aluminio amorfos con una sal de hierro, a fin de estudiar la influencia que el método de síntesis pudiera ejercer sobre el comportamiento de los sólidos. Asimismo, la influencia de la composición y del tratamiento térmico de los sólidos también se ha estudiado, para lo que se han sintetizado sistemas con diferentes porcentajes en hierro y aluminio y sometidos a diferentes temperaturas de calcinación. También, como sistemas de referencia, se han sintetizado los correspondientes sistemas binarios a base de fósforo/aluminio y fósforo/hierro.

La nomenclatura asignada a los sólidos sintetizados hace referencia a los distintos parámetros de síntesis, método de síntesis, cantidad de hierro y de aluminio y tratamiento térmico de los catalizadores, tal y como se indicará en los siguientes apartados.

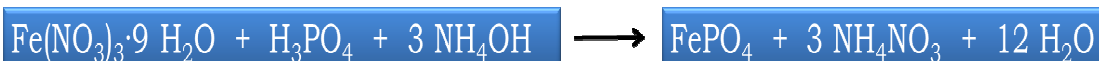
### III.1.1. SÍNTESIS DE SISTEMAS FÓSFORO-ALUMINIO-HIERRO COPRECIPITADOS

El método de coprecipitación es uno de los métodos más frecuentemente empleados en la preparación de *catalizadores másicos* (formados sólo por el agente catalítico, o sea, catalizadores no soportados) del tipo de los fosfatos u óxidos mixtos. Este método de preparación consiste en añadir simultáneamente al menos una disolución acuosa de la sal del metal correspondiente y una disolución acuosa del reactivo precipitante a un determinado pH, con la finalidad de obtener un precipitado conteniendo a todos los cationes de interés en la misma estructura.

En la presente Memoria, el método operatorio de *gelificación* para la obtención de los sistemas de referencia binarios fósforo/aluminio y fósforo/hierro ha sido el siguiente:

En un recipiente apropiado se disuelve una sal del metal correspondiente, en la cantidad de agua adecuada para que la disolución acuosa sea 1 M en dicha sal, que en nuestro caso ha sido el tricloruro de aluminio hexahidratado ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), como fuente de aluminio para el sistema de referencia P-Al y nitrato de hierro (III) nonahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), como fuente de hierro para el sistema de referencia P-Fe. Seguidamente, el recipiente se introduce en un baño de agua/hielo y bajo agitación constante, que permita mantener el medio homogéneo, se añade ácido fosfórico,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%, en peso), como fuente de fósforo, gota a gota y comprobando el pH final. Una vez añadido todo el ácido fosfórico, se neutraliza lentamente añadiendo hidróxido amónico (25% en peso) gota a gota y bajo agitación enérgica constante. Se sigue adicionando hidróxido

amónico, que actúa como agente gelificante, hasta alcanzar un pH = 6-7, según los siguientes esquemas de reacción:



Una vez conseguido el pH, el gel obtenido se filtra y se deja secar en reposo durante 24 h a temperatura ambiente, tras lo cual es lavado abundantemente con 2-propanol (para desplazar el agua del gel). Después el precipitado es secado a 120°C, en estufa, durante 24 h, obteniéndose un sólido de color blanco en el caso del sistema de referencia fósforo-aluminio y marrón anaranjado en el sistema fósforo-hierro, que posteriormente fue tamizado hasta conseguir un diámetro de partícula inferior a 0,149 mm para evitar limitaciones por difusión interna en las reacciones. Este sólido fue, seguidamente, calcinado en aire a tres temperaturas diferentes, 450°C, 550°C y 650 °C, en mufla durante 3 horas (velocidad de calefacción de 120°C a 450 °C o 550 °C a razón de 10 °C/min.). Durante la calcinación todo el NH<sub>4</sub>Cl se elimina por sublimación, ya que el punto de sublimación de esta sal es de 350 °C.

Por otra parte, también se han sintetizado ortofosfatos mixtos de aluminio-hierro por el método operatorio anteriormente descrito de coprecipitación, es decir, estos sistemas se han preparado a partir de una mezcla de las cantidades adecuadas de disoluciones acuosas de AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O y Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85% en peso) con la finalidad de obtener sistemas con una relación molar Al+Fe/P=1 y con distinto contenido en hierro (relación molar teórica Fe/Al comprendida entre

0,01 y 1). La mezcla se realiza en baño de hielo y con agitación constante que permita mantener el medio homogéneo. Posteriormente, manteniendo la agitación, se adiciona amoníaco acuoso (hidróxido amónico, 25% en peso) hasta alcanzar un pH de 6,7 de manera que los dos ortofosfatos precipiten conjuntamente. El gel se deja en reposo durante 12 h, tras lo cual es filtrado y lavado abundantemente con 2-propanol. Después de este periodo de tiempo, el precipitado es secado en estufa a 120°C durante 24 h. Este sólido fue, seguidamente, calcinado en aire durante 3 horas.

En la Tabla III.1.1.1. se indican las cantidades o reactivos precursores utilizados para la síntesis de 20 gramos de los ortofosfatos mixtos y de los de referencia.

Para preparar 20 g de  $\text{AlPO}_4$ , aproximadamente, las cantidades de reactivos precursores utilizados fueron: 39,393 g de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Panreac) disueltos en 166,7 mL de agua destilada y 11,6 mL de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Panreac, 85%, en peso).

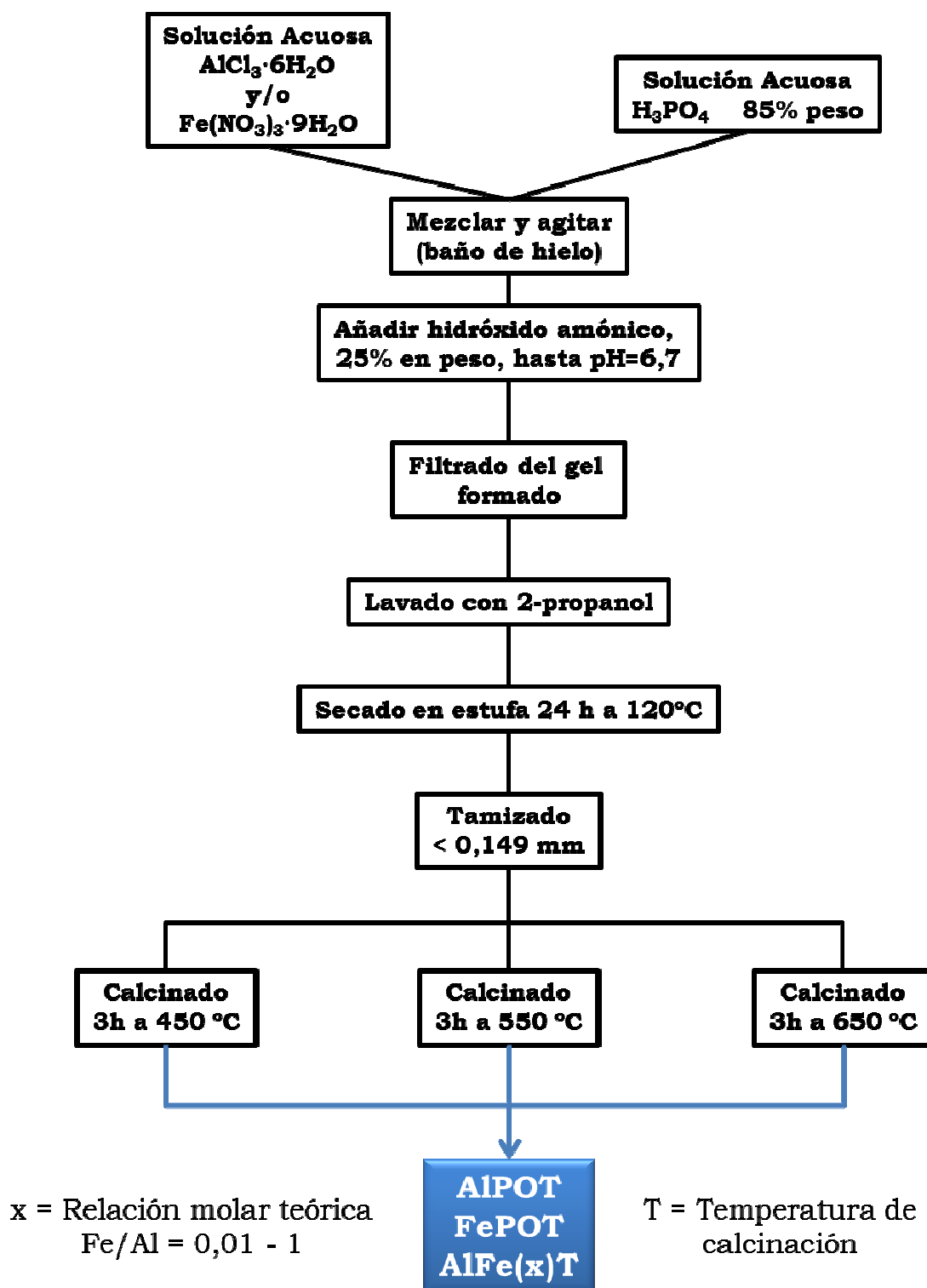
Para preparar 20 g del ortofosfato mixto con un contenido del 1% en peso de hierro (relación teórica molar  $\text{Fe}/\text{Al}=0,02$  y relación molar  $\text{Fe}+\text{Al}/\text{P}=1$ ), aproximadamente, las cantidades de reactivos precursores utilizados fueron: 38,5 g de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Panreac), 1,45 g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Panreac), disueltos en 166,7 mL de agua destilada y 11,2 mL de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Panreac, 85%, en peso).

**Tabla III.1.1.1.** Cantidades de precursores o reactivos utilizadas en la síntesis de 20 gramos de los sistemas catalíticos obtenidos por coprecipitación.

Catalizador	% Fe en peso*	gramos de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Panreac)	gramos de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Panreac)	mL de $\text{H}_3\text{PO}_4$ (Panreac, 85% en peso)	mL de $\text{H}_2\text{O}$ destilada
AlPO	-	39,6	-	11,2	166,7
FePO	37	-	53,6	9,1	166,7
AlFePO	0,5	39	0,7	11,2	166,7
AlFePO	1	38,5	1,5	11,2	166,7
AlFePO	4	35,3	5,8	11	166,7
AlFePO	20,5	17,7	29,6	10	166,7

(\*) % Fe en peso teórico

A modo de resumen, en la Figura III.1.1.1. se muestra un esquema general del procedimiento de síntesis seguido para la obtención de los sistemas catalíticos por el método de gelificación con hidróxido amónico.



**Figura III.1.1.1.** Esquema general de síntesis de los sistemas obtenidos por coprecipitación.

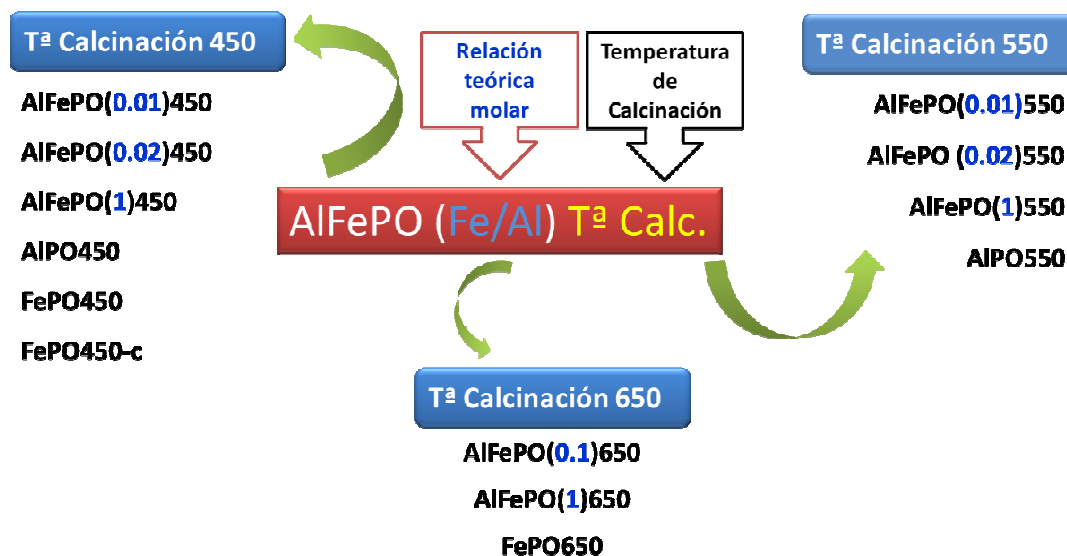
La nomenclatura de estos sistemas, así sintetizados, se ha denotado de forma genérica por  $\text{AlFeP}(x)\text{T}$ , indicando los elementos químicos que los componen, (x) indica la relación molar Fe/Al teórica ( $x=0,01; 0,02; 0,1; 1$ ) y T indica la temperatura de calcinación. El porcentaje en peso de hierro teórico en estos sistemas es de 0,5, 1, 4 y 20,5 % respectivamente. Los sistemas de referencia fósforo-aluminio y fósforo-hierro se denotan por AlPOT y FePOT respectivamente.

Para contrastar con los ortofosfatossintéticos obtenidos en nuestro laboratorio, se han ensayado como catalizadores un ortofosfato de hierro comercial y un óxido de hierro III ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), ambos de la marca Probus. Estos compuestos han sido calcinados durante 4h a 450 °C, alcanzando esta temperatura progresivamente mediante un gradiente de 100 °C cada 15 min y luego han sido triturados y tamizados a semejanza de los ortofosfatos sintéticos. En la nomenclatura de estos sistemas, para diferenciarla de los ortofosfatos sintéticos, aparece una “c” que significa “comercial”.

En la Figura III.1.1.2. se representa la nomenclatura asignada a los sistemas catalíticos sintetizados por coprecipitación, en función del método de síntesis, relación teórica molar Fe/Al y temperatura de calcinación o tratamiento térmico.

En la Tabla III.1.1.2. se muestra la nomenclatura, relación molar Fe/Al teórica, el contenido de Fe expresado en % en peso y la composición elemental atómica teórica de los sistemas  $\text{AlFePO}$  coprecipitados.





**Figura III.1.1.2.** La nomenclatura asignada a los sólidos sintetizados hace referencia a los distintos parámetros de síntesis: método de síntesis, cantidad de hierro y de aluminio y tratamiento térmico de los catalizadores.

**Tabla III.1.1.2.** Nomenclatura, relación molar Fe/Al teórica, contenido de Fe expresado en % en peso y composición elemental atómica teórica de los sistemas AlFePOcoprecipitados.

Catalizador	Relación molar teórica Fe/Al	% Fe en peso	Composición elemental atómica teórica
$\text{AlFePO(0,01)T}^*$	0,01	0,5	$\text{Al}_{1,9781} \text{Fe}_{0,0219} (\text{PO}_4)_2$
$\text{AlFePO(0,02)T}^*$	0,02	1	$\text{Al}_{1,9561} \text{Fe}_{0,0439} (\text{PO}_4)_2$
$\text{AlFePO(0,1)T}^*$	0,1	4	$\text{Al}_{1,8216} \text{Fe}_{0,1784} (\text{PO}_4)_2$
$\text{AlFePO(1)T}^*$	1	20,5	$\text{Al Fe} (\text{PO}_4)_2$
$\text{AlPOT}$	$1^{\text{a}}$	-	$\text{AlPO}_4$
$\text{FePOT}$	$1^{\text{b}}$	37	$\text{FePO}_4$

(T\*) Temperatura de calcinación: 450, 550 o 650°C;  $^{\text{a}}$ (Al/P);  $^{\text{b}}$ (Fe/P)

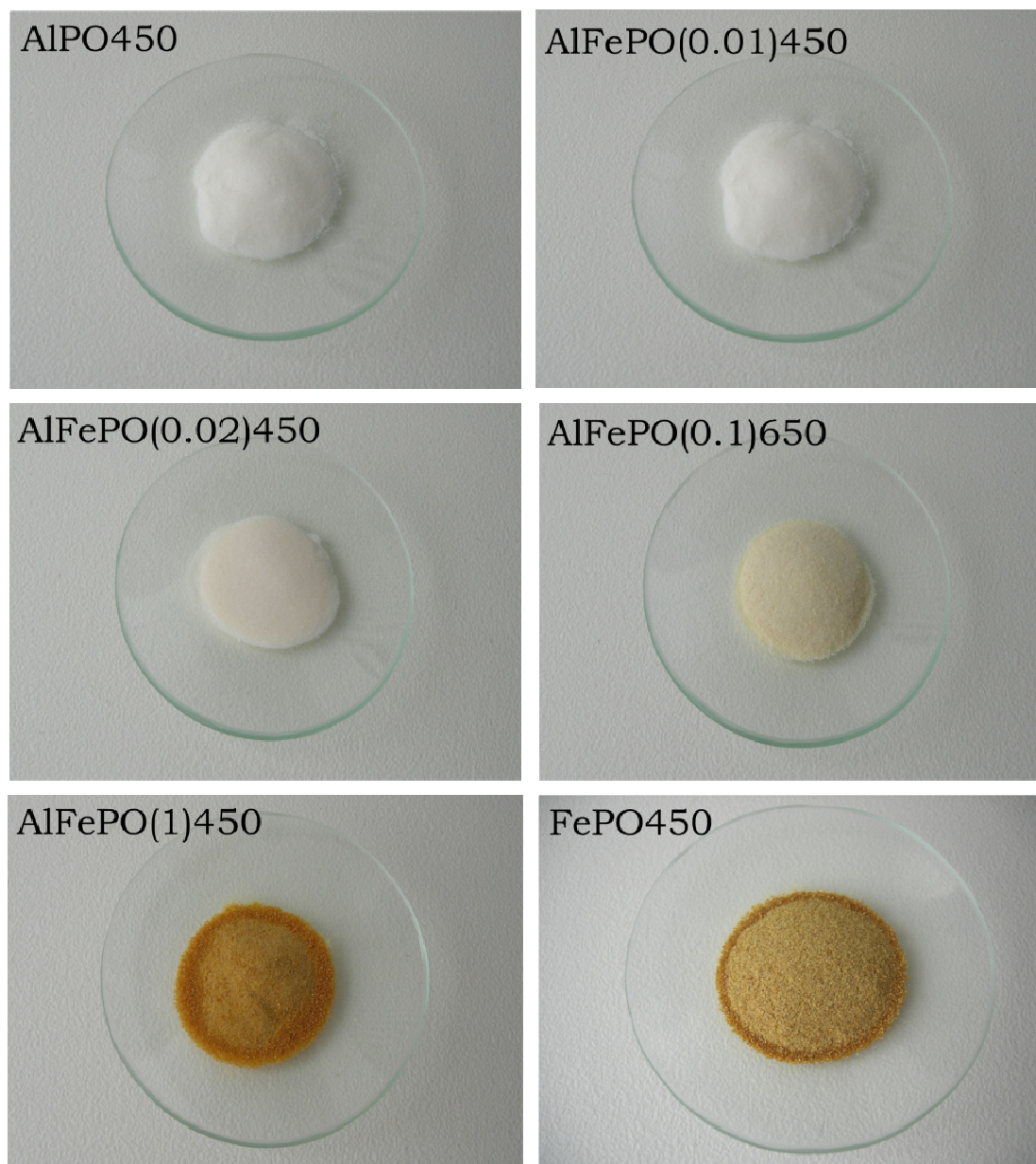
En base a la composición elemental atómica teórica mostrada en la Tabla III.1.1.2, se han calculado los porcentajes en peso y molares o atómicos teóricos de cada catalizador, los cuales se muestran en la Tabla III.1.1.3.

**Tabla III.1.1.3.** Porcentajes en peso y molares teóricos de los sólidos coprecipitados.

Catalizador	% en peso			% molar teórico		
	Fe	Al	P	Fe	Al	P
AlFePO(0,01)T*	1,1	45,8	53,1	0,5	49,5	50
AlFePO(0,02)T*	2,1	45	52,9	1,1	49	50
AlFePO(0,1)T*	8,2	40,6	51,2	4,5	45,5	50
AlFePO(1)T*	38,6	18,6	42,8	25	25	50
AlPOT	-	46,6	53,4	-	50	50
FePOT	64,3	-	35,7	50	-	50

(T\*) Temperatura de calcinación: 450, 550 o 650°C

El color de los sólidos obtenidos no varía con la temperatura de calcinación, pero sí con el contenido en hierro. Así, se observa que el color de los catalizadores es blanco para el sistema de referencia fósforo-aluminio (AlPO), al igual que para los sistemas de menor contenido en hierro (0,5% y 1% en peso de Fe), hasta llegar a ser beige (4% en peso de Fe) y marrón anaranjado en los sistemas de mayor contenido en hierro (20,5% en peso de Fe) y el sistema de referencia fósforo-hierro (FePO). En la Figura III.1.1.3. se muestran las imágenes de los diferentes catalizadores coprecipitados calcinados a 450 °C.



**Figura III.1.1.3.** Imágenes de los catalizadores coprecipitados sintetizados con diferente relación molar (Fe/Al) y calcinados a 450 °C.

### III.1.2. SÍNTESIS DE SISTEMAS DE HIERRO SOPORTADO SOBRE FOSFATO DE ALUMINIO

El método de impregnación a humedad incipiente consiste en poner en contacto un soporteseco con un volumen de solución impregnante igual al volumen de poros del soporte [26]. Por efecto de las fuerzas capilares la solución impregnante penetra en los poros del soporte y se distribuye en su interior en un breve período de tiempo. En ocasiones el llenado de los poros con la solución impregnante puede ser dificultado o retrasado por la presencia de aire en los mismos. Este método se emplea para preparar catalizadores donde la fase activa se encuentra altamente dispersa sobre la superficie del soporte.

Este procedimiento permite modificar la superficie de un catalizador con diferentes promotores con la finalidad de variar sus propiedades catalíticas finales. El volumen de la solución empleada en este tipo de impregnación debe contener la concentración requerida del agente promotor.

Los factores más importantes a tener en cuenta en la elección de la solución impregnante son:

- Solubilidad del compuesto precursor empleado: la solubilidad del compuesto (sales, bases, ácidos) puede llegar a limitar la cantidad del mismo que puede ser depositado sobre el soporte. Si la solubilidad del compuesto es baja, es posible que se requiera una impregnación en etapas sucesivas para obtener la cantidad deseada sobre el soporte. En nuestro caso la disolución precursora o impregnante es una disolución 0,1 M de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  en metanol.

- Estabilidad de la solución: es importante que la solución precursora sea estable durante el proceso de preparación, para evitar que la misma precipite o sufra transformaciones indeseables durante la impregnación.

- Condiciones de impregnación: las condiciones en que se desarrolla el proceso de impregnación son importantes, dado que las mismas pueden modificar el estado superficial del soporte. Por ejemplo, los tipos de sitios donde se adsorbe el compuesto dependen del soporte empleado y de las condiciones del medio (pH, temperatura, etc.).

- Presencia de especies venenosas para el catalizador: otro factor a tener en cuenta en la elección de la solución impregnante es evitar el empleo de aquellos compuestos que contengan venenos potenciales para el catalizador y que los aniones que acompañan al catión a depositar ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , etc.) sean fácilmente eliminables por lavado o calcinación.

Uno de los inconvenientes que puede presentar el método de impregnación a humedad incipiente es que, al emplearse pequeñas cantidades de soporte se necesitaría un volumen de solución impregnante muy pequeño que podría ser insuficiente para mojar todo el soporte, en consecuencia se obtendría una distribución heterogénea del precursor y el método resultaría casi impracticable.

Para evitar este inconveniente, se recurre a un método que permite determinar el volumen necesario de solución impregnante a emplear, de manera tal que dicho volumen logre mojar completamente el soporte a impregnar.

Este método presenta una serie de etapas a cumplir que se detallan a continuación:

1. Pesar una cierta masa de soporte ( $W_0$ ; en g).
2. Agregar gota a gota solvente (usualmente agua) sobre el soporte, mientras se agita, hasta que el sólido adquiere una consistencia de pasta, lo cual indicaría que los poros del soporte han sido llenados con el solvente. Se obtiene así el volumen de solución necesario para mojar completamente el soporte ( $V_0$ ; en ml), a partir del cual se calcula la relación  $V_0/W_0$ , denominada volumen de mojado del soporte ( $V_M$ ; en ml/g).
3. Pesar la masa de soporte que se quiere impregnar ( $W$ ; en g) y determinar el volumen de solución impregnante necesario a emplear ( $V$ ; en ml) mediante la siguiente ecuación:

$$V = \frac{W \cdot V_0}{W_0} = W \cdot V_M \text{ (Ec.III.1)}$$

En base a la carga de precursor requerida sobre el soporte, o % peso de precursor ( $C_p$ ) se determina la masa de precursor ( $W_p$ ; en g) mediante la ecuación III.2:

$$W_p = \frac{W \cdot C_p}{100} \text{ (Ec.III.2)}$$

donde:  $C_p$ : g de precursor/ 100 g de soporte.

- 4.- Preparar la solución del precursor de concentración  $C$  (g/ml) dada por la ecuación III.3:

$$C = \frac{W_P}{V} \text{ (Ec.III.3)}$$

5.- Agregar gota a gota el volumen V (ml) de solución impregnante sobre la masa W (g) del soporte.

Hay que decir que en la presente Memoria, el método operatorio seguido para la obtención de los sistemas catalíticos por impregnación hasta humedad incipiente, es el que se ha venido utilizando en nuestro grupo de investigación para soportar metales (como por ejemplo níquel) sobre ortofosfato de aluminio [27-31]. Dado que se han sintetizado cantidades de 20 gramos o más de catalizador, no ha sido necesario emplear el método anteriormente descrito para pequeñas cantidades de catalizador, por lo que el método detallado seguido ha sido el siguiente:

A) Preparación del sistema de referencia fósforo-aluminio para los catalizadores impregnados. Se parte de 20 gramos de un fosfato de aluminio sintetizado por coprecipitación y calcinado a 350 °C. Se introducen en un matraz de destilación. Se le añade poco a poco metanol hasta humedad incipiente (poco líquido sobrenadante) (unos 40 mL). Luego se acopla al matraz un refrigerante de reflujo y se coloca sobre una placa con agitación magnética a temperatura ambiente. Se deja en agitación durante 3 horas. Posteriormente, se elimina el metanol bajo vacío, con agitación y calefacción suave. Una vez eliminado el metanol, se seca el sólido en estufa a 120 °C, se tamiza hasta conseguir un diámetro de partícula inferior a 0,149 mm y finalmente se calcina a 450 °C durante 4 horas en aire (1h de subida de temperatura y 3h isotérmico). Este sólido se usará como

sistema de referencia y soporte de los sistemas impregnados.

B) Preparación de los catalizadores impregnados. Los sistemas catalíticos impregnados, se sintetizan a partir del fosfato de aluminio calcinado a 350 °C (AlPO350) que se utiliza como soporte del hierro. Para ello, se añade al soporte volúmenes necesarios de una disolución 0,1 M de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Merck, p.a.) en metanol para obtener porcentajes de hierro del 0 al 1 % en peso. Tras 3 horas de agitación se forma una papilla espesa, en la que el metanol es eliminado a vacío, bajo calefacción suave. Luego se secan los catalizadores en estufa 24 h a 120 °C y se tamizan hasta conseguir un diámetro de partícula inferior a 0,149 mm. Finalmente, los sólidos resultantes, son calcinados en aire a 450 y 550 °C, respectivamente, durante cuatro horas.

El esquema de síntesis de estos sistemas se indica en la Figura III.1.2.1. Además, en la Tabla III.1.2.1 se indican los volúmenes de disolución metanólica 0,1 M de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  necesarios para añadir al soporte y obtener por impregnación hasta humedad incipiente los sistemas catalíticos con los porcentajes en peso de hierro deseados para una masa de catalizador de 20 gramos.

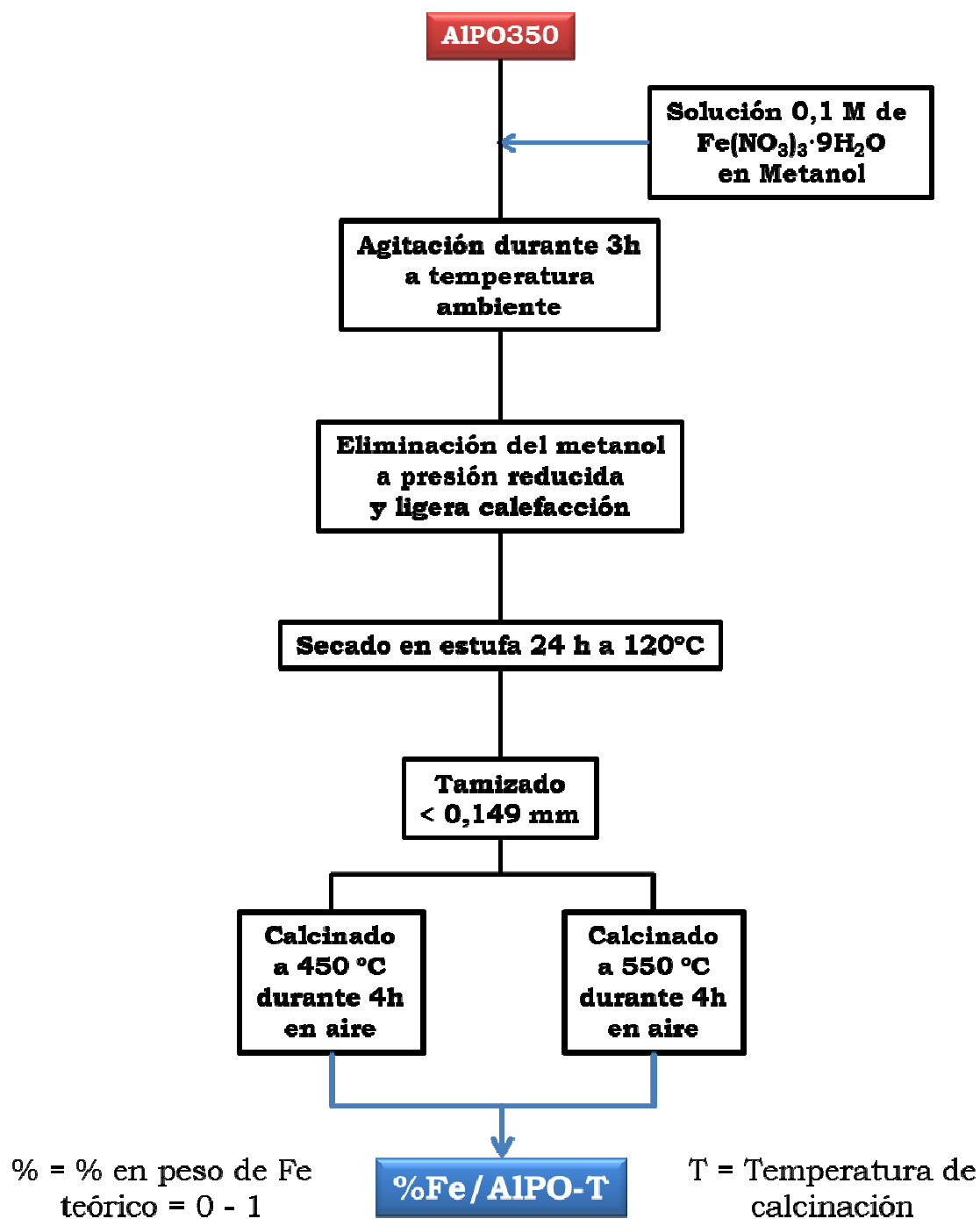
La nomenclatura utilizada para designar a estos sistemas hace referencia al porcentaje de Fe en peso teórico así como al soporte y la temperatura de calcinación a la que se han sometido. Se denotarán de forma general como %Fe/AlPO-T. Donde % es un número que representa el % en peso teórico de hierro (en nuestro caso se han sintetizado sistemas con un 0,5 y 1 % en peso de hierro). Así por ejemplo, el sistema 1Fe/AlPO-450 representa un catalizador con un 1% en peso teórico de hierro, soportado sobre el soporte AlPO350 y



calcinado a 450°C.

**Tabla III. 1.2.1.** Cantidades teóricas utilizadas en la preparación de los sistemas de hierro soportado sobre AlPO350.

Catalizador	% Fe en peso	Volumen de disolución 0,1 M de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en Metanol	Gramos de Fe teóricos por 20 g de soporte
0,5Fe/AlPO-450	0,5	17,9	0,1
0,5Fe/AlPO-550	0,5	17,9	0,1
1Fe/AlPO-450	1	35,8	0,2
1Fe/AlPO-550	1	35,8	0,2



**Figura III.1.2.1.** Esquema general de síntesis de los sistemas Impregnados %Fe/AlPO-T.

El color y apariencia de los sólidos obtenidos por impregnación, que han sido, solamente, los sistemas de referencia AlPO-450 y AlPO-550 y los sistemas de contenido en hierro 0,5 y 1 % en peso, calcinados ambos a 450 y 550 °C respectivamente, (0,5Fe/AlPO-450, 0,5Fe/AlPO-550, 1Fe/AlPO-450 y 1Fe/AlPO-550), no varía con respecto a los correspondientes sistemas obtenidos por coprecipitación. Hay que recordar que el color de los sólidos coprecipitados no variaba con la temperatura de calcinación, pero sí con el contenido en hierro. Así, se observa que el color de los catalizadores es blanco para el sistema de referencia fósforo-aluminio y para los sistemas de menor contenido en hierro (0,5% y 1% en peso de Fe), tanto para los catalizadores coprecipitados como para los soportados.

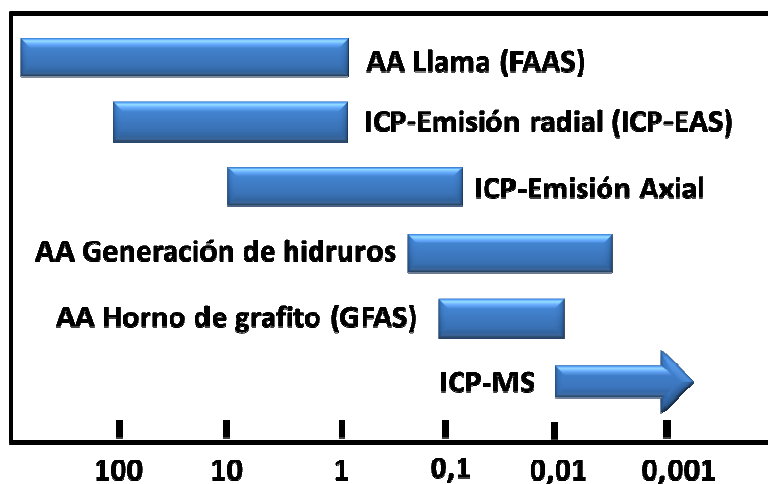


## **III.2. ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON FUENTE DE PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP-MS)**

### **III.2.1. INTRODUCCIÓN [32,33,34]**

La Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo o acoplado inductivamente (del inglés Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) es conocida como ICP-MS. Desde principios de los años ochenta, esta técnica analítica instrumental de análisis inorgánico elemental e isotópico, se ha desarrollado hasta convertirse en una de las técnicas más importantes para las más diversas aplicaciones en las últimas dos décadas [35]. Tiene gran variedad de aplicaciones en las siguientes áreas: química, biología, física de materiales, medioambiente y geoquímica. Esto se debe principalmente a su capacidad de discriminar isótopos y a sus bajos límites de detección, que pueden

llegar a ser inferiores a los  $10^{-6}$  mg L<sup>-1</sup>. Es capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica (a excepción de H, C, N, O, F y los gases nobles) en un rango dinámico lineal de 8 órdenes de magnitud (ppt:ng/L – ppm: mg/L), lo que la hace ideal para el análisis de elementos traza. Dichos límites son mucho más bajos que los de otras técnicas analíticas más convencionales (Figura III.2.1.1) como fluorescencia de rayos x, espectrometría de emisión o absorción atómica (generalmente 2-3 órdenes de magnitud menores que con ICP-AES), etc. La importancia que ha adquirido esta técnica analítica en los últimos años, también se debe a su alto grado de selectividad y su razonable buena precisión y exactitud.



**Figura III.2.1.1.** Rangos aproximados de los límites de detección en µg/L de distintas técnicas analíticas.

Además de su sensibilidad, exactitud y precisión, el éxito de esta técnica se debe también a que el espectro de masas elemental inorgánico es fácil de interpretar. Consiste en una serie sencilla de picos de isótopos de cada elemento presente. La abundancia isotópica

natural de los elementos es conocida y el espectro de masas refleja esta abundancia isotópica que sirve como patrón para la identificación de las especies presentes en la muestra. Por tanto, estos espectros se utilizan para la determinación cualitativa de los elementos presentes en la muestra, para la determinación de la estructura molecular mediante el estudio de la fragmentación molecular y para su medida cuantitativa. Esta última se suele realizar mediante curvas de calibrado en las que se representa el cociente entre el recuento de iones para el analito respecto del recuento para un patrón interno en función de la concentración. Los análisis también se pueden realizar mediante la técnica de dilución isotópica. Así pues, la capacidad del ICP-MS para medir distintos isótopos de un mismo elemento encuentra aplicación en la medida de relaciones isotópicas y en la posibilidad de utilizar la técnica del análisis por dilución isotópica cuando se requieren resultados de alta exactitud y precisión.

Otras posibilidades de cuantificación mediante ICP-MS incluyen el análisis semicuantitativo mediante la curva de respuesta elemental y el análisis cuantitativo mediante calibrado con patrones internos.

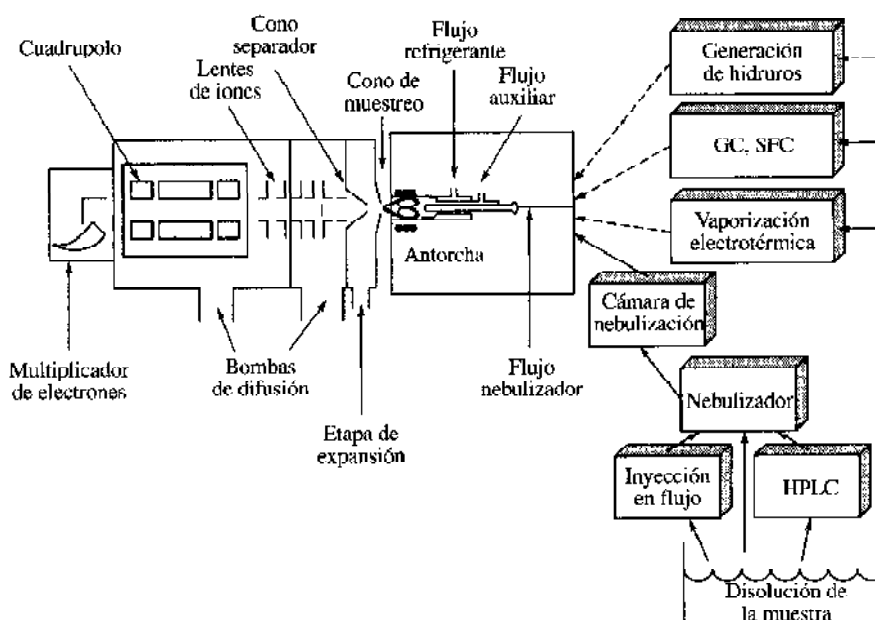
Para describir con mayor facilidad un ICP-MS, se puede dividir el sistema en cinco partes: Introducción de muestras, Generación de iones (Plasma), Interfase de acondicionamiento, Discriminador de iones (p. ej., un cuadrupolo) y Detector (Figura III.2.1.2).

• **Sistema de Introducción de muestras:**

El ICP-MS se puede acoplar a distintos sistemas de introducción de muestras sólidas, líquidas o gaseosas. La introducción de muestra en forma líquida o en disolución se realiza mediante un

nebulizador convencional o ultrasónico, las sólidas por ablación por chispa o por láser o la descarga luminiscente y las gaseosas mediante acoplamiento Cromatografía de Gases ICP-MS o generación de hidruros.

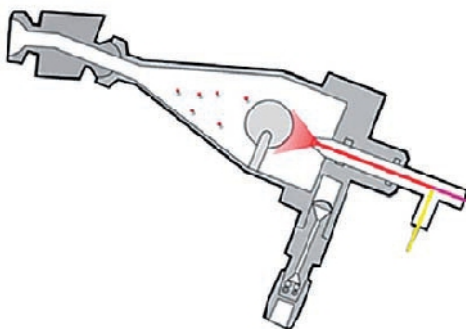
Las muestras acuosas o en disolución (suelen implicar la necesidad de un tratamiento previo que puede acarrear pérdida de sensibilidad y selectividad), generalmente ligeramente aciduladas, son introducidas mediante una bomba peristáltica. Después de absorbida la muestra, es inyectada por medio de un nebulizador en la cámara de nebulización. El nebulizador, alimentado con la muestra en forma de solución, produce pequeñas gotas que son impelidas por gas argón a una presión adecuada. El nebulizador está fabricado normalmente de cuarzo, para evitar el ataque de los ácidos de la disolución, que son necesarios para evitar la adsorción de elementos traza en las mangueras y conductos que transportan la muestra.



**Figura III.2.1.2.** Esquema de un sistema ICP-MS. Las líneas discontinuas muestran la introducción de muestras gaseosas; las líneas continuas muestran la introducción de muestras líquidas.



La cámara de nebulización, de cuarzo, está rodeada de una celda que funciona por efecto Peltier (el efecto inverso al del termopar o efecto Seebeck) [36], y que la mantiene a 3 °C para favorecer las condiciones de formación de pequeñas gotas de niebla. Como se muestra en la Figura III.2.1.3, el spray que sale del nebulizador entra en la cámara, chocando de frente con una bola de impacto; así, sólo las gotas menores a 10  $\mu\text{m}$  (2% de la muestra) logran proseguir y son bombeadas por la diferencia de presión hacia el interior del sistema (las gotas más grandes se condensan en las paredes de la cámara y son evacuadas). Normalmente sólo ese 2% de la neblina original pasa a través de la cámara de spray. Este proceso es necesario para producir gotas suficientemente pequeñas para ser vaporizadas en la antorcha del plasma.



**Figura III.2.1.3.** Nebulizador y cámara de nebulización para introducción de muestra en el plasma.

• **Generación de iones: Plasma acoplado inductivamente (ICP)**

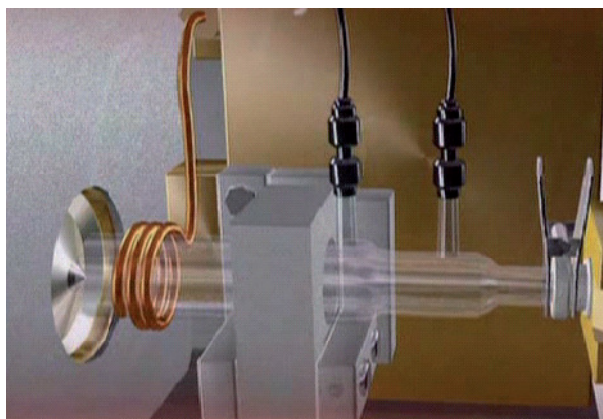
El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) surgió como fuente de excitación en espectroscopia de emisión atómica (ICP-AES), pero en la última década ha crecido extraordinariamente su aplicación como fuente de ionización en espectrometría de masas. El objetivo de la técnica ICP es conseguir la emisión característica de los metales en su longitud de onda específica de manera que pueda ser medida. El

ICP es una fuente de ionización a presión atmosférica que permite la introducción continua de muestras. El plasma de argón inductivamente acoplado tiene como finalidad deshidratar la muestra, atomizarla (romper todos sus enlaces químicos o estructura molecular), excitar los átomos presentes y por último ionizarlos (en función de su potencial de ionización); esto se logra gracias a las temperaturas de 6000 a 8000 °C que alcanzan este tipo de plasmas. El plasma ICP produce de forma casi exclusiva iones monoatómicos y monopositivos ( $M^+$ ) que posteriormente se pasan a un Espectrómetro de Masas para su análisis.

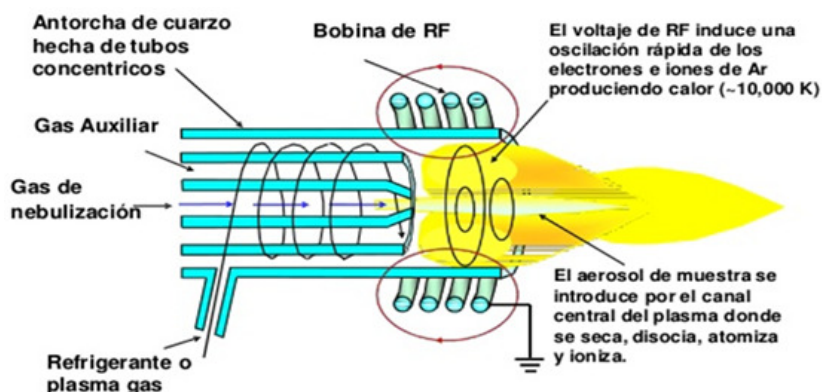
Cuando se utiliza un gas como el argón para obtener un plasma, se necesita una fuente de energía externa en forma de campo electromagnético para ionizar los átomos del gas y así crear y mantener el plasma. Cuando el plasma está encendido, se observa una luminosidad azulada proveniente de los átomos de Ar en su continua excitación-desexcitación.

Los plasmas inductivamente acoplados se obtienen cuando se aplica una corriente de radiofrecuencia (RF) a través de una bobina. De esta forma, el campo electromagnético oscilante dentro de ésta es el encargado de suministrar energía a los iones [35]. Dentro de la bobina, se encuentra un dispositivo de cuarzo llamado antorcha donde se forma el plasma. La antorcha está formada por tres tubos concéntricos, hechos de sílice en su mayoría (Figuras III.2.1.4 y III.2.1.5). Estos tubos, denominados loop exterior, loop intermedio y loop interior, en conjunto conforman la antorcha en la que se produce la llama. Por el capilar más fino, se introduce la muestra en forma de niebla junto con el argón que se usó para su nebulización. Por el segundo capilar, viaja la mayor parte del Ar que es utilizado para el plasma (flujo auxiliar), y por el tercer y más grande de los tubos, se inyecta el flujo enfriador. Mientras que el gas auxiliar es del orden de

0,5 a 1,0 L min<sup>-1</sup>, el gas del plasma, es decir, el que circula en vórtice para enfriamiento, es del orden de 12 a 15 L min<sup>-1</sup>. La antorcha está situada dentro de una espiral de un generador de radiofrecuencia (r.f.). Cuando el flujo gaseoso es introducido en la antorcha, se activa el campo de radiofrecuencia y el gas en la región, al calentarse, se ioniza pasando a ser eléctricamente conductor. Esta secuencia de acontecimientos genera el plasma.



**Figura III.2.1.4.** Antorcha, líneas de gases y bobina de radiofrecuencia.



**Figura III.2.1.5.** Bobina, interior de la antorcha y campo de radiofrecuencias.

Ambos flujos de argón mantienen el plasma lejos de las paredes de la antorcha, protegiendo así la estructura de cuarzo.

Es importante notar que la antorcha está conectada al sistema de introducción de muestras por un extremo y por el otro es un sistema abierto. Por este motivo, se debe suministrar un flujo constante tanto de Ar como de muestra.

Una vez que la muestra pasa el nebulizador, es parcialmente desolvatada, y el aerosol se mueve hacia el cuerpo de la antorcha y se mezcla con más argón. La espiral de acoplamiento es usada para transmitir la radiofrecuencia necesaria para calentar el argón, produciendo un plasma de argón o “llama” en la antorcha. El plasma elimina cualquier disolvente remanente y causa la atomización y la ionización. El aerosol se desplaza al fondo del cuerpo de la antorcha.

La luz emitida por los átomos de un elemento en un ICP debe ser convertida en una señal eléctrica que pueda ser medida cuantitativamente. Además, el sistema lleva acoplado un sistema monocromador para medir la intensidad de la luz intensificada mediante tubos fotomultiplicadores, a las longitudes de onda específicas de cada uno de los elementos. La luz emitida por los átomos o iones en el ICP es comparada con patrones de disoluciones a concentraciones conocidas de los elementos para obtener el valor de la concentración elemental en la muestra.

Los parámetros que afectan a un sistema de medida que utilice un plasma inductivamente acoplado son muy variados, pero, en general, se pueden separar en dos tipos principales. Por una parte, están los parámetros físicos del plasma: temperatura, homogeneidad, proximidad al equilibrio, etc. y, por otra, las variables que tienen que ver con la naturaleza y características del aerosol que se introduce en

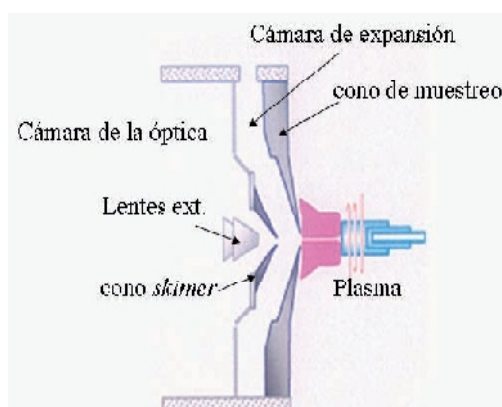
el plasma. Es sabido que la introducción de la muestra, la generación del aerosol y su transporte juegan un papel fundamental en la utilización de las técnicas de plasma inductivamente acoplado [37], ya que la magnitud de la señal analítica está directamente correlacionada con la cantidad de masa que se logra introducir dentro del plasma.

• **Interfase de acondicionamiento del haz de iones**

En el caso de un ICP-MS, la introducción de los iones (generados en el plasma) dentro del sistema de detección propiamente dicho tiene una dificultad fundamental: el plasma inductivamente acoplado opera a presión atmosférica, mientras que el discriminador de masas y el detector están en un espacio a alto vacío. Por ello, se requiere de una interfase especial que permite el acoplamiento entre esas dos partes del sistema. La idea general consiste en que el flujo de iones pase a través de una serie de cámaras con presiones cada vez menores. Esto se logra interponiendo entre el plasma y la primera cámara, llamada cámara de expansión, un cono con un agujero muy pequeño. De esta forma, se disminuye la entrada de argón desde el exterior y se posibilita el establecimiento de cierto nivel de vacío a través del bombeo continuo con una bomba rotatoria. Este cono de muestreo (o cono sampler) es generalmente de níquel (se puede utilizar también Cuy Pt), y su pequeño orificio es de 1 mm de diámetro. El mismo tiene un buen contacto térmico con un disipador y está conectado a tierra, ya que está en contacto directo con el plasma. En condiciones de trabajo, la cámara de expansión tiene una presión aproximada de 1 milibar, de tal manera que parte del plasma con la muestra es continuamente absorbida dentro de ella por efecto de la gran diferencia de presión. Este proceso ocurre a velocidades supersónicas y, durante el mismo, el gas se expande adiabáticamente, lo cual reduce tanto la densidad como la

temperatura del gas. Para asegurar el adecuado funcionamiento del sistema, el usuario debe manipular (vía software) los controles micrométricos de la posición de la antorcha con respecto a la entrada del cono, y así alinearlos. Estos conos deben desmontarse y limpiarse periódicamente (con agua ligeramente acidulada y 5 a 10 min en ultrasonido, seguido de un enjuague con agua desionizada).

Una vez superado el cono de muestreo, el flujo del gas forma una estructura aproximadamente cónica que colisiona con el gas que ocupaba el espacio, causando que la velocidad del chorro baje a niveles subsónicos y que la temperatura se eleve. Es por ello que un segundo cono metálico de orificio más pequeño ( $\sim 0,4$  mm) se interpone antes de llegar a la siguiente zona, ya que sólo el material cercano al eje del chorro cónico es representativo de la muestra introducida. Este segundo obstáculo permite sólo el paso de la fracción más central de este chorro, eliminando el borde del mismo, por lo que el nombre en inglés del cono es *skimmer*. Este cono es la interfase entre la cámara de expansión y la cámara que contiene las lentes, actuando como una cámara intermedia (ver Figura III.2.1.6). El mecanismo de bombeo hacia el interior funciona también por diferencias de presión, ya que la cámara intermedia tiene una presión de 10-5 mbar.



**Figura III.2.1.6. Interfase Plasma-Espectrómetro.**

Una vez que la muestra junto con el argón ha entrado en la zona de baja presión, el paso siguiente es separar los iones de las especies neutras y de los electrones (producidos en la ionización). Para ello, se cuenta con una serie de lentes de iones o electrodos que se encargan de acelerar y colimar el flujo de iones.

Hay una serie de lentes encargadas de la aceleración (lentes de extracción) y de la prefocalización. Posteriormente, hay una lente que tiene como función sacar el haz del eje inicial para apartarlo de la trayectoria de las especies neutras y de la luz. Seguidamente, el haz (esta vez sólo de iones) entra en otra lente iónica (a veces cuadrupolar o hexapolar), para su reenfoque. Este espacio es utilizado para la célula de colisión (CCT), que se usa para la reducción de especies moleculares. Se hace pasar el haz por un gas de baja masa atómica ( $H_2$  o He) a baja presión; de esta manera, las colisiones entre los iones del haz y el gas de la CCT provocan la fragmentación de los iones poliatómicos, disminuyendo la interferencia que producen. Luego hay otro conjunto de lentes de enfoque que se encargan de optimizar la introducción del haz en el discriminador de masas.

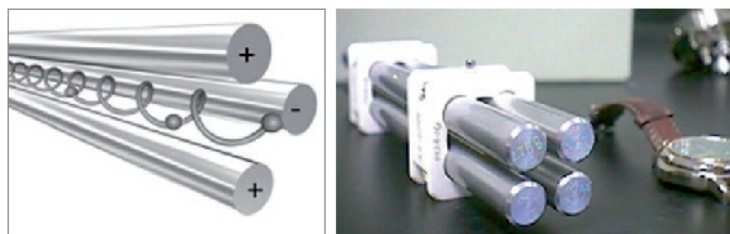
**• Discriminación de iones**

El espectrómetro utilizado es básicamente un cuadrupolo electromagnético (también puede ser un hexapolo o un octupolo), que consiste en 4 barras metálicas montadas de forma equidistante entre ellas alrededor de una circunferencia, y sometidas a una combinación de corrientes continuas (DC) y alternas (RF), éstas últimas en el rango de las radiofrecuencias, ver Figura III.2.1.7. Se aplica una combinación de potenciales RF /DC a los pares de las barras del cuadrupolo, de forma que las barras diagonales tienen el mismo potencial, pero las barras adyacentes están desfasadas  $180^\circ$  en

cuanto a la componente alterna. Con el voltaje DC se consigue enfocar los iones en el eje, y con la radiofrecuencia se consigue atraer y repeler a los iones de tal manera que su trayectoria dentro del cuadrupolo es alterada, generando así fluctuaciones en el plano perpendicular al eje principal de movimiento. Debido a esto, los iones se mueven circularmente a través del eje del cuadrupolo, es decir, la composición de movimientos da una hélice. Como los iones se separan o se acercan a las barras de acuerdo a su relación carga/masa ( $m/e$ ), se puede demostrar que, una vez que se fijan los voltajes RF y DC, la mayoría de las masas se hallan dentro de una trayectoria inestable y no atraviesan el eje del cuadrupolo.

Sin embargo, bajo condiciones dadas, los iones de una específica relación  $m/e$  pasarán a través del analizador y alcanzarán el detector. Los iones que colisionan con las barras se neutralizan rápidamente, y buena parte de ellos son evacuados por las bombas de vacío.

Una de las principales ventajas de este sistema, es que los valores de los potenciales directo y alterno pueden ser modificados en tiempos muy cortos (milisegundos). De esta forma, se puede seleccionar una determinada relación  $e/m$ , recolectar los isótopos ionizados que logren atravesar hasta el detector y luego modificar los parámetros para seleccionar rápidamente y secuencialmente otra masa.





**Figura III.2.1.7.** Izq.: trayectoria de una masa seleccionada a través del cuadrupolo. Der.: fotografía de un cuadrupolo convencional de un equipo comercial.

• **Sistema de detección**

El detector que se utiliza generalmente es un multiplicador de electrones (channel trone-multiplier). Este tipo de detectores funciona por el mismo principio que un tubo fotomultiplicador, pero con iones. El detector está constituido por una serie de dinodos conectados a potenciales cada vez mayores conforme se va recorriendo su interior. Una vez que los iones pasan el cuadrupolo, son atraídos por el alto voltaje aplicado al interior del detector; cuando un ion colisiona con la superficie (interior) del primer sínodo, se emiten electrones secundarios que son atraídos por la siguiente diferencia de potencial, y así sucesivamente. Por cada etapa, se generan cada vez más electrones secundarios, ya que se produce un efecto en cascada. La amplificación que logra este tipo de detectores llega hasta  $10^8$  (cargas eléctricas elementales) por cada ion en la entrada [38].

### **III.2.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

El análisis elemental de los sólidos sintetizados (Al, Fe y P), se ha llevado a cabo por el personal del Servicio Central para el Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba, utilizando un plasma de acoplamiento inductivo acoplado a un espectrómetro de masas (ICP-MS). La medición se realizó con un equipo ICP-MS ELAN-DRC-e (Perkin-Elmer).

Los sólidos catalíticos, previo a su análisis, fueron sometidos a una digestión ácida empleando la menor cantidad posible de una disolución de ácido nítrico al 2%, en peso. Se tomaron alícuotas de 25 mg de cada catalizador, que después de su disolución, se diluyeron hasta un volumen de 100 mL en matraces aforados. Para la calibración se utilizaron estándares de espectroscopia atómica PEPurePlus (Perkin-Elmer). El análisis cuantitativo se realizó mediante las correspondientes rectas de calibrado. El porcentaje final calculado para cada elemento analizado, corresponde a la media aritmética de tres mediciones, siendo el error estimado en la medida de cada elemento, en todos los casos, inferior al 4%: P (<2%), Al (<3%) y Fe (<4%).

### III.2.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

En la Tabla III.2.3.1 se muestran los porcentajes molares de Al, Fe y P, así como, las relaciones molares, Fe/Al y Al+Fe/P, para cada uno de los sólidos objeto de estudio en la presente Memoria. Asimismo, se recogen los gramos de Fe másico (o bulk) por gramo de catalizador.

En comparación con la composición teórica  $[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}\text{PO}_4]$  (pág. 53), todos los sistemas binarios mostraron un exceso de hierro (en torno a un 25% molar del valor teórico) de acuerdo con los valores obtenidos por ICP-MS. Además, los sistemas coprecipitados muestran un ligero déficit de P ( $\leq 10\%$  molar), y en el caso del sistema  $\text{AlFePO}(1)650$  también de Al ( $\leq 10\%$  molar), lo cual indicaría que no todo el P (y el Al) habría precipitado durante el proceso de gelificación y que fue eliminado en la etapa de filtración de la síntesis, por tanto el fósforo y el aluminio que no precipita, se eliminaría con las aguas madres y en el lavado del sólido con 2-propanol. Esta pérdida de fósforo (y de aluminio) explicaría el exceso de Fe encontrado. Por el contrario, los sistemas de referencia mostraron en todos los casos, una composición idéntica a la teórica (pág. 53) ( $\text{Fe/P}$  o  $\text{Al/P} = 1, 1,03$  o  $1,04$ ), no observándose cambios adicionales asociados al tratamiento térmico de la muestra ni en los sistemas mixtos ni en los de referencia.

**Tabla III.2.3.1** Composición química realmolar o atómica y valores de hierro másico de los sólidos sintetizados.

Catalizador	Composición química (% molar)			$\frac{\text{Fe}}{\text{Al}}$	$\frac{(\text{Fe}+\text{Al})}{\text{P}}$	$\text{Fe}_{\text{másico}}$
	Fe	Al	P	(relación molar)		$\left(\frac{g_{\text{Fe}}}{g_{\text{cat}}}\right)$
AlPO450	-	50,7	49,3	-	1,03 <sup>a</sup>	-
AlPO550	-	50,9	49,1	-	1,04 <sup>a</sup>	-
AlFePO(0,01)450	0,7	52,2	47,1	0,013	1,12	0,0044
AlFePO(0,01)550	0,7	52,7	46,6	0,014	1,15	0,0048
AlFePO(0,02)450	1,4	54,7	43,9	0,025	1,28	0,0092
AlFePO(0,02)550	1,4	55,5	43,1	0,026	1,32	0,0095
AlFePO(0,1)650	5,7	45,1	49,3	0,125	1,03	0,0374
AlFePO(1)450	31,6	23,3	45,1	1,36	1,22	0,1917
AlFePO(1)550	31,1	23,2	45,7	1,34	1,19	0,198
AlFePO(1)650	31,6	23,2	45,2	1,364	1,21	0,185
FePO450	50,6	-	49,4	-	1,03 <sup>b</sup>	0,312
AlPO-450	-	51	49	-	1,04 <sup>a</sup>	-
AlPO-550	-	49	51	-	1 <sup>a</sup>	-
0,5Fe/AlPO-450	0,7	51	48,3	0,013	1,07	0,0053
0,5Fe/AlPO-450	0,6	51,2	48,2	0,013	1,07	0,005
1Fe/AlPO-450	1,4	49,9	48,7	0,028	1,05	0,0097
1Fe/AlPO-550	1,3	50,8	47,9	0,025	1,09	0,01

<sup>a</sup>(Al/P); <sup>b</sup>(Fe/P)

### **III.3. ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDX)**

#### **III.3.1. INTRODUCCIÓN**

La técnica EDX se basa en la emisión de rayos X característicos de los elementos presentes en una muestra, cuando ésta es excitada con un haz de electrones energéticos. Así, al incidir este haz sobre la superficie de un sólido, dichos fotones sufren procesos de dispersión inelástica, cediendo energía a electrones de átomos de la muestra y, por tanto excitándolos hasta niveles superiores de energía. Estos niveles vacantes que así se originan son ocupados, inmediatamente, por electrones de niveles superiores, emitiéndose fotones de rayos X con una energía idéntica al salto energético entre ambos niveles (excitado y fundamental). Esta energía o longitud de onda del fotón es característica del átomo emisor y si se determina, según la posición

de los picos correspondientes a los rayos X, se puede obtener la composición cualitativa de la muestra (elementos presentes), y por integración y tratamiento adecuado, la composición semicuantitativa de la misma, y con los adecuados estándares, un análisis cuantitativo de la composición elemental con una profundidad de muestreo de 1-2 micras. El resultado es un histograma donde se representa energía frente a intensidad. Aunque esta técnica es muy usada para el análisis cualitativo, ofrece menor fiabilidad en análisis cuantitativo. Presenta, asimismo, la limitación de no poder ser usada en elementos ligeros, así como un límite de detección alto, que puede llegar hasta el 0.8% atómico para elementos de número atómico entre 10 y 80.

Esta técnica es considerada superficial (sensible a la composición en superficie), pero se puede controlar de una manera aproximada la profundidad del análisis, variando el potencial de aceleración aplicado al haz de electrones. Así, cuanto mayor sea el potencial, más grueso es el volumen de muestra analizado (desde la superficie), con lo que se podrá decir que más “profundo” es el análisis.

### **III.3.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

Los experimentos EDX se han llevado a cabo con un Microscopio Electrónico de Barrido ("SEM"), modelo JSM 6300, equipado con un detector Oxford Instruments, modelo Link ISIS que permite realizar medidas de análisis químico por energía dispersiva de rayos X (EDX) de la superficie de los sólidos estudiados. La energía del haz de electrones incidentes sobre la muestra ha sido de 20 kV. Las señales analizadas corresponden, en todos los casos, a transiciones  $K_{\alpha}$ . Las muestras se preparan sobre un soporte metálico, al que se fijaron mediante una cinta adhesiva. Los valores mostrados en las tablas que a continuación detallaremos son valores medios de tres medidas efectuadas en zonas diferentes de la superficie del sólido, siendo el error experimental en todos los casos inferior o igual al 5%.

### III.3.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

En la Tabla III.3.3.1 se muestran los porcentajes molares superficiales de Al, Fe, P y O, así como, las relaciones molares, Fe/Al y Fe+Al/P, para cada uno de los sólidos analizados.

**Tabla III.3.3.1.** Composición química superficial de los sólidos sintetizados obtenida por EDX.

Catalizador	Composición química (% molar)				$\frac{\text{Fe}}{\text{Al}}$	$\frac{(\text{Fe}+\text{Al})}{\text{P}}$
	Fe	Al	P	O	(relación molar)	
AlPO450	-	13,1	14,4	72,5	-	0,91 <sup>a</sup>
AlPO550	-	13,1	14,4	72,5	-	0,91 <sup>a</sup>
AlFePO(0,01)450	0,2	13,5	13,8	72,5	0,016	1,00
AlFePO(0,01)550	0,2	13,4	13,6	72,8	0,015	1,01
AlFePO(0,02)450	0,4	14,2	13,0	72,4	0,030	1,13
AlFePO(0,02)550	0,5	14,7	13,6	71,2	0,033	1,12
AlFePO(0,1)650	2,0	11,3	13,7	73,0	0,175	0,97
AlFePO(1)450	9,9	6,6	13,3	70,2	1,487	1,24
AlFePO(1)550	10,4	6,3	13,1	70,2	1,654	1,27
AlFePO(1)650	10,9	6,2	14,4	68,5	1,770	1,19
FePO450	17,1	-	12,8	70,1	-	1,34 <sup>b</sup>
AlPO-450	-	13,2	14,4	72,4	-	0,92 <sup>a</sup>
AlPO-550	-	13,4	14,5	72,1	-	0,93 <sup>a</sup>
0,5Fe/AlPO-450	0,2	13,4	14,9	71,5	0,017	0,92
0,5Fe/AlPO-550	0,2	13,5	13,7	72,6	0,015	1,00
1Fe/AlPO-450	0,5	13,2	14,6	71,7	0,038	0,93
1Fe/AlPO-550	0,5	13,5	14,9	71,1	0,041	0,94

<sup>a</sup>(Al/P); <sup>b</sup>(Fe/P)



Por otra parte, en la Tabla III.3.3.2 se muestran también, las fórmulas experimentales (a partir de EDX) y teóricas para los catalizadores sintetizados.

**Tabla III.3.3.2.** Composiciones elementales atómicas de los sistemas catalíticos.

Catalizador	Composición elemental	
	Experimental	Teórica
AlPO450	Al <sub>1,306</sub> P <sub>1,44</sub> O <sub>7,254</sub>	Al <sub>1,666</sub> P <sub>1,667</sub> O <sub>6,667</sub>
AlPO550	Al <sub>1,309</sub> P <sub>1,442</sub> O <sub>7,249</sub>	Al <sub>1,666</sub> P <sub>1,667</sub> O <sub>6,667</sub>
AlFePO(0,01)450	Al <sub>1,353</sub> Fe <sub>0,022</sub> P <sub>1,381</sub> O <sub>7,244</sub>	Al <sub>1,9781</sub> Fe <sub>0,0219</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
AlFePO(0,01)550	Al <sub>1,344</sub> Fe <sub>0,02</sub> P <sub>1,356</sub> O <sub>7,28</sub>	Al <sub>1,9781</sub> Fe <sub>0,0219</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
AlFePO(0,02)450	Al <sub>1,417</sub> Fe <sub>0,042</sub> P <sub>1,296</sub> O <sub>7,245</sub>	Al <sub>1,9561</sub> Fe <sub>0,0439</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
AlFePO(0,02)550	Al <sub>1,474</sub> Fe <sub>0,049</sub> P <sub>1,356</sub> O <sub>7,121</sub>	Al <sub>1,9561</sub> Fe <sub>0,0439</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
AlFePO(0,1)650	Al <sub>1,133</sub> Fe <sub>0,198</sub> P <sub>1,37</sub> O <sub>7,299</sub>	Al <sub>1,8216</sub> Fe <sub>0,1784</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
AlFePO(1)450	Al <sub>0,663</sub> Fe <sub>0,986</sub> P <sub>1,33</sub> O <sub>7,021</sub>	Al <sub>0,834</sub> Fe <sub>0,833</sub> P <sub>1,667</sub> O <sub>6,66</sub>
AlFePO(1)550	Al <sub>0,627</sub> Fe <sub>1,037</sub> P <sub>1,315</sub> O <sub>7,021</sub>	Al <sub>0,834</sub> Fe <sub>0,833</sub> P <sub>1,667</sub> O <sub>6,66</sub>
AlFePO(1)650	Al <sub>0,617</sub> Fe <sub>1,092</sub> P <sub>1,437</sub> O <sub>6,854</sub>	Al <sub>0,834</sub> Fe <sub>0,833</sub> P <sub>1,667</sub> O <sub>6,66</sub>
FePO450	Fe <sub>1,708</sub> P <sub>1,278</sub> O <sub>7,014</sub>	Fe <sub>1,667</sub> P <sub>1,667</sub> O <sub>6,667</sub>
FePO-c 450	Fe <sub>1,723</sub> Al <sub>0,045</sub> Na <sub>0,543</sub> P <sub>1,509</sub> O <sub>6,018</sub>	Fe <sub>1,667</sub> P <sub>1,667</sub> O <sub>6,667</sub>
AlPO-450	Al <sub>1,323</sub> P <sub>1,442</sub> O <sub>7,235</sub>	Al <sub>1,666</sub> P <sub>1,667</sub> O <sub>6,667</sub>
AlPO-550	Al <sub>1,34</sub> P <sub>1,445</sub> O <sub>7,215</sub>	Al <sub>1,666</sub> P <sub>1,667</sub> O <sub>6,667</sub>
0,5Fe/AlPO-450	Al <sub>1,343</sub> Fe <sub>0,023</sub> P <sub>1,49</sub> O <sub>7,144</sub>	Al <sub>1,9781</sub> Fe <sub>0,0219</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
0,5Fe/AlPO-550	Al <sub>1,345</sub> Fe <sub>0,022</sub> P <sub>1,768</sub> O <sub>7,26</sub>	Al <sub>1,9781</sub> Fe <sub>0,0219</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
1Fe/AlPO-450	Al <sub>1,317</sub> Fe <sub>0,05</sub> P <sub>1,464</sub> O <sub>7,169</sub>	Al <sub>1,9561</sub> Fe <sub>0,0439</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
1Fe/AlPO-550	Al <sub>1,346</sub> Fe <sub>0,055</sub> P <sub>1,464</sub> O <sub>7,169</sub>	Al <sub>1,9561</sub> Fe <sub>0,0439</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>

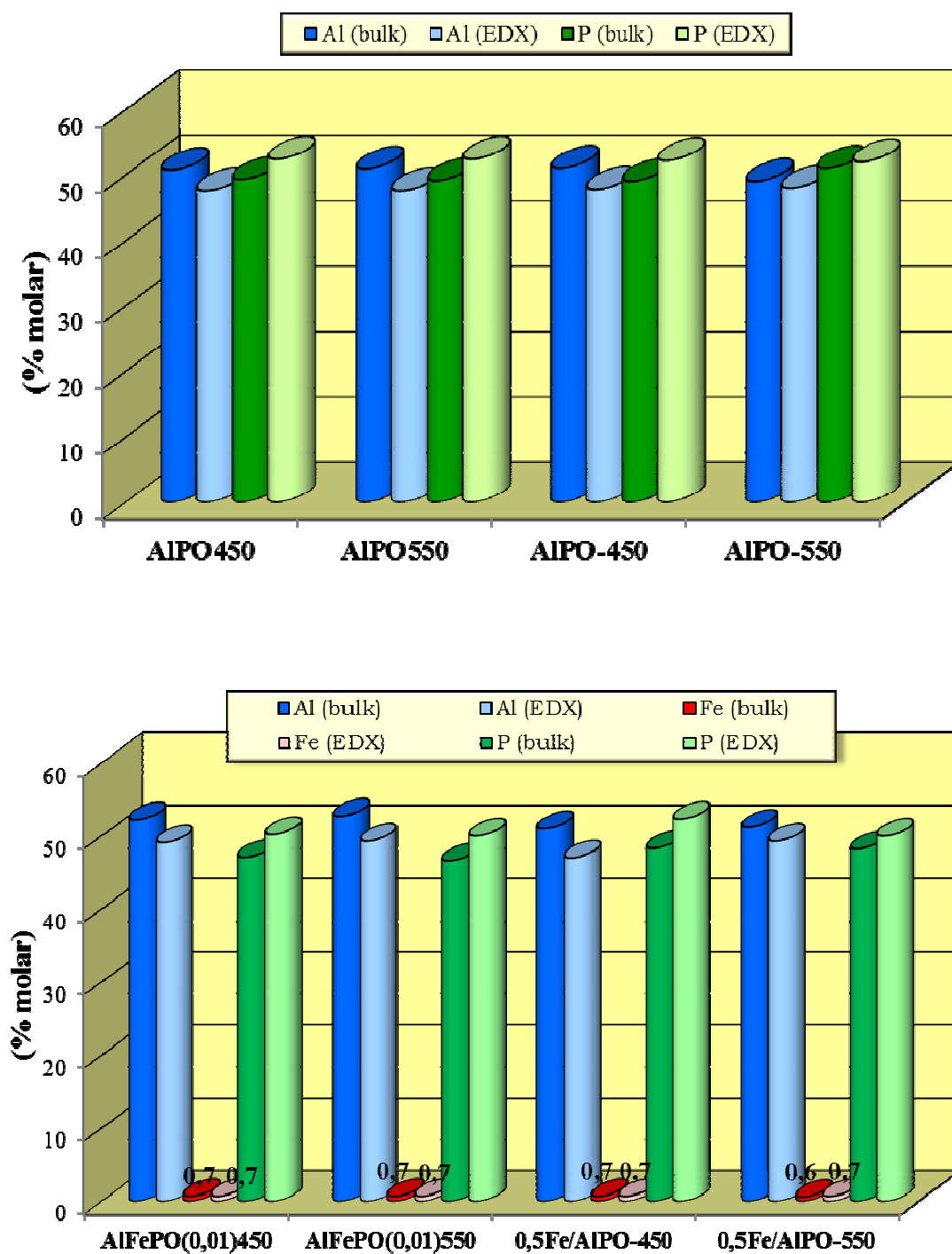
Además, en las Figuras III.3.3.1, III.3.3.2 y la Tabla III.3.3.3 se comparan los valores másicos y superficiales, así como, los valores de hierro superficial  $(Fe_s)_{EDX}$ , calculado a partir del valor másico de hierro, recogidos en la Tabla III.2.3.1, y la relación  $Fe_{EDX}/\text{másico}$ .

**Tabla III.3.3.3.** Valores de la relación molar superficial y másica de iones del sólido y valores de hierro superficial  $(Fe_s)$ .

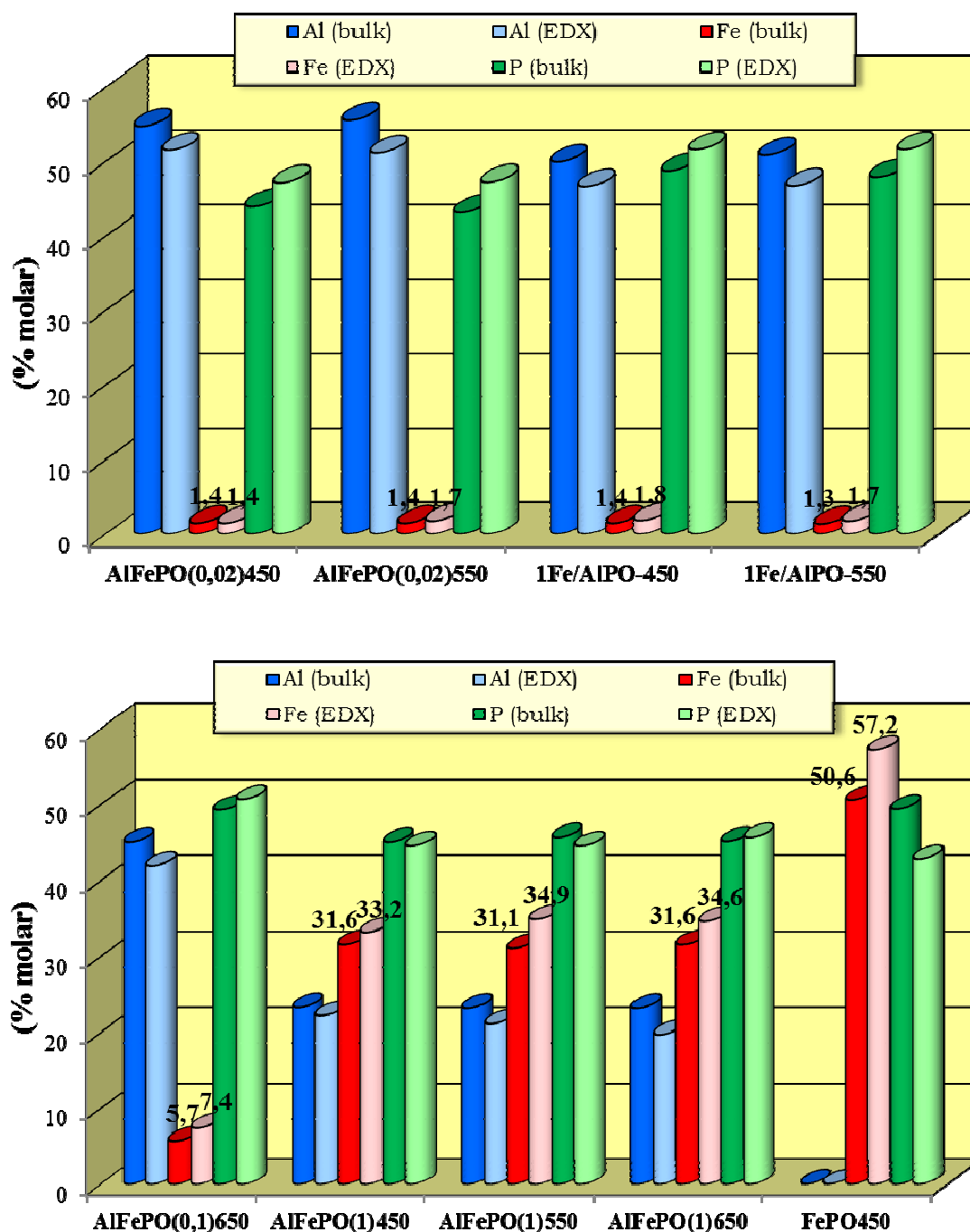
Catalizador	EDX/másico (% molar)			$(Fe_s)_{EDX}$ $\left(\frac{g_{Fe}}{g_{cat}}\right)$
	Fe	Al	P	
AlPO450	-	0,94	1,06	-
AlPO550	-	0,94	1,07	-
AlFePO(0,01)450	1	0,94	1,07	0,0044
AlFePO(0,01)550	1	0,94	1,07	0,0048
AlFePO(0,02)450	1	0,94	1,07	0,0092
AlFePO(0,02)550	1,21	0,92	1,1	0,0114
AlFePO(0,1)650	1,3	0,93	1,03	0,0486
AlFePO(1)450	1,05	0,95	1	0,2013
AlFePO(1)550	1,12	0,91	0,98	0,2218
AlFePO(1)650	1,1	0,85	1,01	0,2035
FePO450	1,13	-	0,87	0,3526
AlPO-450	-	0,94	1,07	-
AlPO-550	-	0,98	1,02	-
0,5Fe/AlPO-450	1	0,92	1,08	0,0053
0,5Fe/AlPO-550	1,17	0,96	1,04	0,0058
1Fe/AlPO-450	1,29	0,93	1,06	0,0125
1Fe/AlPO-550	1,31	0,92	1,08	0,0131

Indicar, que el análisis superficial de los sólidos, al estar todos ellos calcinados, no mostraron presencia de Cl ni de N en ninguno de los casos, lo que indica que el  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y el  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  formados en la síntesis se eliminan por sublimación en la etapa de calcinación.

Respecto a la composición superficial de los sistemas binarios, según los resultados EDX de la Tabla III.3.3.1 y Tabla III.3.3.3, se observa que tiene lugar un enriquecimiento en hierro, especialmente en los sistemas obtenidos mediante impregnación (esto indicaría que el hierro depositado se encontraría mayoritariamente en la superficie) y en el sistema  $\text{AlFePO}(0,1)650$ , en los cuales se observó un aumento de un 20% molar y un 30% molar respectivamente, en relación a los correspondientes valores del bulk. Igualmente se ha encontrado un ligero empobrecimiento en Al (entre un 5% y un 10% molar), mientras que el P superficial apenas cambia o muestra un ligero exceso (entre un 5% y un 10% molar). Por consiguiente, las relaciones molares superficiales  $\text{Fe}/\text{Al}$  y  $(\text{Fe}+\text{Al})/\text{P}$  fueron superiores e inferiores respectivamente a las obtenidas por ICP-MS del bulk (Tabla III.2.3.1 y Tabla III.3.3.1). Esto también ocurre en el fosfato de aluminio independientemente del tratamiento térmico ( $\text{Al}/\text{P} = 0,91$ ), mientras que en el fosfato de hierro existe un exceso de Fe superficial y un déficit de P (en torno al 10% molar), obteniéndose una relación  $\text{Fe}/\text{P} = 1,34$ , Tabla III.3.3.1. Además, los sistemas binarios de referencia aluminio/fósforo, presentan contenidos muy similares de Al y P tanto en la composición superficial como en el bulk, sin observarse grandes diferencias entre los sistemas coprecipitados e impregnados, ni con el tratamiento térmico.



**Figura III.3.3.1.** Comparación entre los valores obtenidos de Al, Fe, P másico (ICP) y superficial (EDX) para sistemas de referencia aluminio/fósforo y sistemas binarios de menor contenido en hierro.



**Figura III.3.3.2.** Comparación entre los valores obtenidos de Al, Fe, P másico (ICP) y superficial (EDX) para el sistema de referencia hierro/fósforo y sistemas binarios de mayor contenido en hierro.



## **III.4. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)**

### **III.4.1. INTRODUCCIÓN**

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X es una técnica de caracterización superficial que permite obtener información, tanto cualitativa como cuantitativa, sobre la composición elemental de la materia, en particular de superficies de sólidos y de las especies químicas en superficie de todos los elementos presentes, excepto H y He, con una capacidad de penetración de unos 3-4nm (30-40 Å), lo que la hace una técnica superficial extremadamente sensible. También proporciona, a menudo, información estructural y el grado de oxidación de los elementos que están siendo examinados.

El espectro XPS, así pues, puede también proporcionar información sobre el entorno químico de los elementos analizados así como su estado de oxidación. El entorno químico de los átomos afecta

a la fortaleza con la que los electrones están enlazados. Los átomos asociados con diferentes entornos químicos producen señales con pequeñas diferencias en las energías de enlace, las cuales se deben al grado de fortaleza del enlace químico. Los distintos estados químicos con energías similares pueden ser deconvolucionados usando programas de ajuste de picos para dar el porcentaje de composición de cada estado.

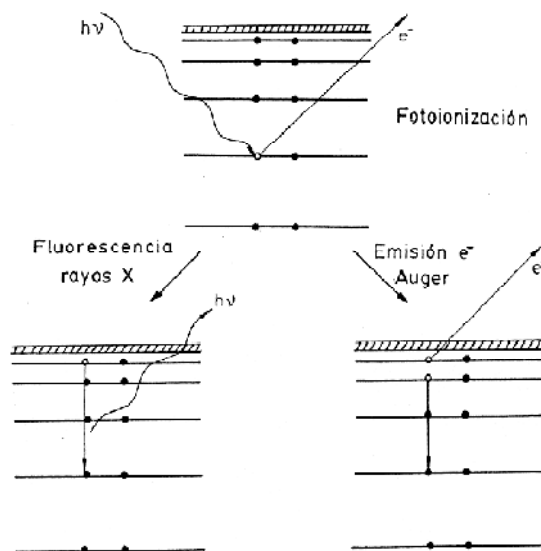
Los rayos X son muy útiles para caracterizar sólidos y sus estructuras. Hay que distinguir dos tipos de interacción cuando se hace incidir una radiación de rayos X sobre la materia:

1) Interacción elástica, en la que no hay transferencia de energía entre los átomos y la radiación electromagnética incidente sino un simple cambio de la dirección de esta. Este tipo de fenómeno se da en la difracción.

2) Interacción inelástica, en la que los rayos X son absorbidos por la materia produciendo transiciones electrónicas de los niveles internos de los átomos. El material puede responder de diversas formas a dicha absorción lo que origina un conjunto de técnicas relacionadas que proporcionan información complementaria. Entre ellas cabe citar la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

La utilización de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X para análisis químico fue introducida por Siegbahn [39], a la que denominó espectroscopia de electrones para análisis químico (ESCA) para diferenciarla de los otros dos tipos de espectroscopias de electrones, Figura III.4.1.1.





**Figura III.4.1.1.** Representación del proceso de fotoionización de un átomo y de la posterior desactivación del sistema por fluorescencia de rayos X o emisión de electrones Auger.

En esta figura se muestra como un fotón de energía  $h\nu$  puede interactuar con los electrones de alguno de los niveles cuánticos de una especie química, comunicándole su energía y extrayéndolo al vacío. El sistema resulta así ionizado y con un exceso de energía, pudiéndose desactivar mediante la emisión de otro fotón, lo que da lugar a la fluorescencia de rayos X, o mediante un mecanismo de emisión de electrones Auger o emisión de fotones de rayos X. Es de notar que estos dos procesos hacen intervenir a dos o más niveles electrónicos, siendo ésta la causa fundamental de que no aporten información directa sobre el estado químico del elemento en cuestión. Esta carencia es especialmente notable en el caso de la fluorescencia de rayos X que, como es sabido, sólo se usa para analizar el tipo de elementos presentes en una muestra pero no sus características químicas [40].

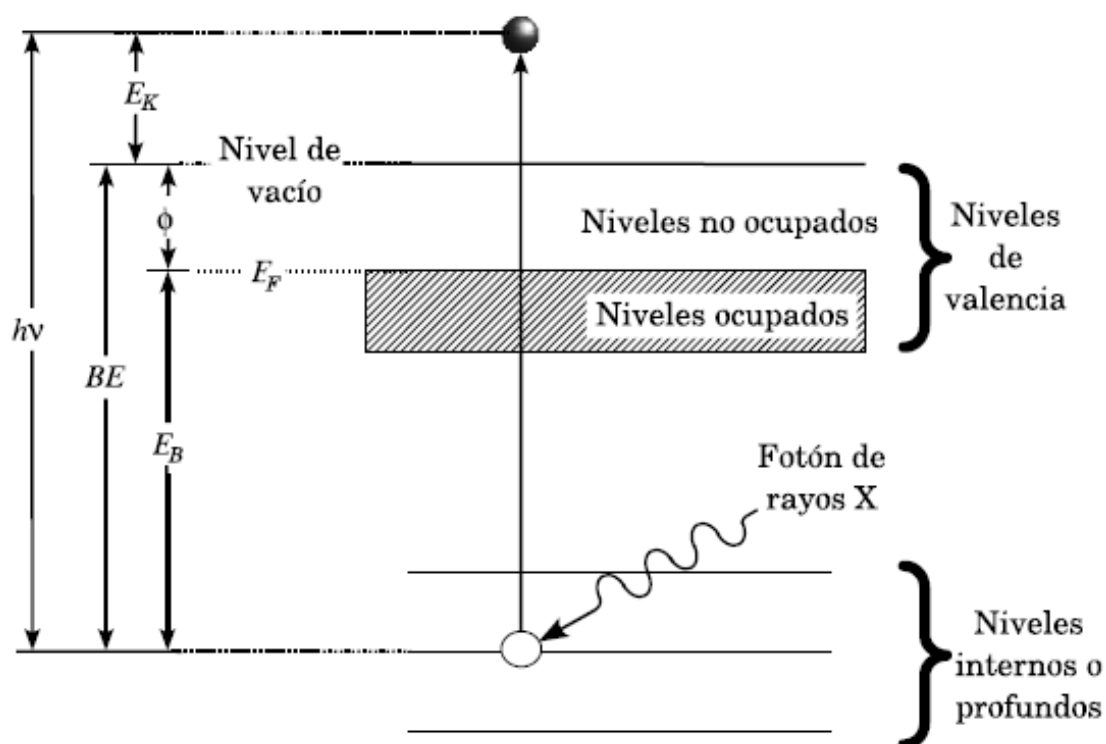
La técnica XPS consiste, básicamente, en bombardear la superficie del sólido con un haz de rayos X monocromáticos procedentes de un ánodo de Mg y/o Al. Como consecuencia de la irradiación de los átomos de la muestra con rayos X, se produce la emisión de fotoelectrones excitados en los orbitales de las capas internas de los átomos irradiados. Parte de la energía inicial de la radiación incidente, se invierte en liberar electrones y darles la suficiente energía cinética para expulsarlos de los átomos, que quedan parcialmente ionizados. Este proceso se conoce como efecto fotoeléctrico [41, 42]. El átomo así excitado recupera su estado fundamental cuando los electrones de las capas superiores pasan a ocupar los huecos dejados en las capas más internas.

Puesto que la energía del haz es  $h \cdot \nu$ , midiendo la energía cinética del fotoelectrón emitido,  $E_K$ , se puede obtener la energía de ligadura o energía de enlace:  $E_B = h \cdot \nu - E_K$  característica del orbital atómico que se estudia. Así pues, la energía cinética de los electrones despedidos de su orbital ( $E_K$ ) se relaciona para el elemento analizado, con la energía de ligadura del electrón ( $E_B$ ) y con la energía de los fotones de rayos-X ( $h \cdot \nu$ ) empleados para bombardear la muestra, así como un tercer parámetro,  $\phi$ , que es la función trabajo del sólido (energía necesaria para llevar al electrón desde el nivel de Fermi hasta el vacío), mediante la ecuación III.4.1. (Figura III.4.1.2):

$$E_K = (h \cdot \nu) - E_B - \phi \quad (\text{III.4.1})$$

La suma de  $E_B$  y  $\phi$  da como resultado la energía de enlace del electrón, denotado como su anglicismo, “binding energy” (BE). Así pues, la energía cinética de los electrones detectada es convertida en energías de enlace, permitiendo la identificación elemental. El espectro energético se obtiene como representación de la energía de

enlace frente a la intensidad. Con el uso de factores de sensibilidad, la intensidad de los picos puede proporcionarnos la composición elemental superficial cuantitativa. Así pues, la aplicación de este fenómeno es inmediata. Si se irradia una muestra de composición desconocida con un haz de rayos-X, ésta liberará fotoelectrones con una energía cinética determinada y característica de los elementos que la componen.



**Figura III.4.1.2.** Esquema del efecto fotoeléctrico en un sólido catalítico.

De acuerdo a la Figura III.4.1.2, un fotón de rayos X con suficiente energía incide sobre un sólido y le transfiere toda su energía a un electrón de un nivel profundo. Luego, el electrón sobrepasa la energía de enlace en el sólido,  $BE$ , y escapa del mismo

con una energía cinética  $E_K$ . La suma de estas dos componentes ( $BE + E_K$ ) es igual a la energía del fotón incidente ( $h \cdot \nu$ ).

En la ecuación III.4.2 se presenta el valor de la energía de enlace de los electrones emitidos en función de la densidad de carga ( $K \cdot q_i$ ) del átomo excitado, la constante de Madelung ( $q_i/r_{ij}$ ) y de  $R$  que representa los efectos finales de relajación del átomo tras el fenómeno fotoelectrónico.

$$E_E = \left[ K \cdot q_i + \sum_i^j \frac{q_i}{r_{ij}} \right] - R \quad (\text{III.4.2})$$

Asimismo, si se puede medir la energía cinética de los electrones liberados se puede conocer la composición elemental de la muestra y la concentración de cada elemento en ella [43]. Todo se resume en medir la velocidad de los electrones emitidos mediante un espectrómetro. Cuando un sólido es irradiado por rayos-X, también puede ocurrir la emisión de electrones Auger. Estos electrones se diferencian de los fotoelectrones, y se caracterizan porque su energía es independiente de la energía de irradiación [44].

En un espectro típico de XPS, se representa el número de electrones detectados frente a la energía de ligadura que poseen dichos electrones. Cada elemento produce un conjunto característico de picos XPS a unos valores determinados de energía de enlace, lo que permite identificar cada elemento que se encuentra en/sobre la superficie del material que se está analizando. Estos picos característicos corresponden a la configuración electrónica de los electrones en el interior de los átomos (1s, 2s, 2p,...).

El número de electrones detectado en cada pico está

relacionado directamente con la cantidad de este elemento que se encuentra en la zona irradiada. Para generar los porcentajes atómicos de los elementos presentes en la zona respectiva, la intensidad de cada señal XPS sin refinar (número de electrones detectados) debe dividirse por un factor denominado de sensibilidad relativa y normalizar de este modo todos los elementos detectados. Las medidas deben realizarse en ultra alto vacío para minimizar el porcentaje del error, al contar el número de electrones en cada valor de energía cinética.

Como se ha comentado anteriormente, en los espectros de espectroscopia fotoelectrónica se representa la energía cinética de los electrones despedidos de su orbital, como consecuencia del impacto con los fotones acelerados procedentes de la fuente de Mg y/o Al. Al estar relacionada con la energía de enlace (BE), la medida de esta energía cinética permite obtener información acerca de la naturaleza de los átomos irradiados y de la composición química en la superficie. Por otra parte, también se puede obtener información del tamaño de la partícula mediante el empleo de modelos matemáticos o de forma indirecta en función del desplazamiento de la energía de enlace.

En definitiva, todo se resume en medir la velocidad de los electrones emitidos. Para ello es necesario trabajar en condiciones de ultra alto vacío ("UHV", Ultra High Vacuum). Como fuentes de excitación se usa la línea K $\alpha$  del Mg o del Al que tienen energías de 1253,6 y 1486 eV, respectivamente.

Cuando se examina uno de los picos de un espectro general en condiciones de elevada resolución de energía, se encuentra que la posición del máximo depende en un pequeño grado del entorno

químico del átomo responsable del pico. Esto es, las variaciones en el número de electrones de valencia y sus tipos de enlace tienen influencia sobre las energías de enlace de los electrones más internos. En cada caso, las energías de enlace aumentan a medida que el estado de oxidación se hace más positivo. Este desplazamiento químico se puede explicar suponiendo que la atracción del núcleo para un electrón interno disminuye por la presencia de electrones externos. Cuando uno de estos electrones es expulsado, la carga efectiva que afecta a los electrones internos aumenta, de modo que la energía de enlace aumenta [40].

Una de las aplicaciones más importantes del XPS es la identificación de los estados de oxidación de los elementos contenidos en diversos tipos de compuestos.

Como se dijo anteriormente, la técnica “XPS” es también conocida por el acrónimo “ESCA” (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) que indica claramente el uso de esta herramienta para análisis químico. Tal aplicación se basa en el hecho de que la interacción de los electrones con la materia es muy fuerte y las energías de los electrones emitidos son relativamente bajas ( $\leq 1,5$  keV). De este modo, sólo los electrones emitidos que han interactuado en la superficie de la muestra pueden alcanzar el detector para ser analizados, considerando, por lo tanto, “XPS” como una poderosa fuente de análisis químico superficial. En este sentido, *Kleimenov y col.* [45] han indicado que con el empleo de una fuente de excitación de 1253,6 eV se obtiene información de la composición de un sólido correspondiente a una profundidad de 3 nm. Además, *Enache y col.* [46] revelan que dicha técnica informa sobre la composición presente en las tres o cuatro

primeras capas de átomos de la muestra.

Además de cuantificar la relación atómica de los constituyentes de la superficie de un sólido con “XPS” se obtiene también información de la dispersión y del estado de oxidación en que se encuentran las especies [47], a diferencia de otras técnicas espectroscópicas de caracterización, tales como Infrarrojo, Raman, Ultravioleta-Visible de reflectancia difusa y Resonancia Magnética Nuclear, en las que principalmente se obtiene información acerca de la coordinación de las especies formadas, Tabla III.4.1.1.

**Tabla III.4.1.1.** Información proporcionada por diferentes técnicas espectroscópicas.

Técnica espectroscópica	Estado de oxidación	Coordinación	Dispersión	Composición cuantitativa
IR	✓	✓	✗	✓ / ✗
“RS”	✓	✓	✓ / ✗	✗
“XPS”	✓	✗	✓	✓
RMN	✗	✓	✗	✓
“DR-UV-Vis”	✓	✓	✗	✓

✓/✗: No se obtiene información definitiva teniendo que ser confirmada con otra técnica.

IR: Infrarroja; “RS”: Raman; “XPS”: Fotoelectrónica de rayos X; RMN: Resonancia Magnética Nuclear; “DR-UV-Vis”: Ultravioleta-Visible de Reflectancia Difusa.

Los análisis XPS proporcionan, además, una resolución espacial de 300µm, superior a la de la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX), y permiten el análisis en un rango de profundidad superficial menor a EDX.

Esta técnica proporciona una gran variedad de datos por lo que resulta muy interesante y productiva, a pesar de que tanto el hidrógeno como el helio no son detectables, y tiene una precisión en el análisis cuantitativo de 3-4 % y un límite de detección del 0,2 % en el porcentaje atómico, el cual depende del elemento analizado.

La gran potencia de esta herramienta de trabajo se corrobora con las siguientes evidencias:

- Identificación de todos los elementos presentes (excepto H, He) en concentraciones mayores al 0,1 %.
- Determinación semicuantitativa de la composición elemental de la superficie (error  $< \pm 10$  %).
- Información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc.

Es importante señalar que la espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X detecta sólo los fotoelectrones que proceden de los 10-12 nm de la superficie del material ya que todos los fotoelectrones emitidos a mayor profundidad en la muestra quedan capturados o atrapados en los diversos estados excitados del material.

Por tanto, las aplicaciones de esta técnica están enfocadas a caracterizar la superficie química de los materiales, siendo esta la aplicación que se le ha dado en la presente Memoria.



### III.4.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) de los catalizadores fue realizada sobre pastillas de 1 cm de diámetro y 0,5 mm de grosor obtenidas mediante el prensado del sólido en polvo. Previamente a la realización de la medida, todas ellas fueron sometidas a un proceso de desgasificación a una presión de alto vacío ( $\leq 2 \cdot 10^{-8}$  Torr) a 150 °C en una cámara de pre-análisis en el mismo instrumento, durante toda una noche, con el objetivo de eliminar las especies volátiles, antes de ser transferidas a la cámara de análisis y la adquisición del espectro. El espectrómetro usado para las medidas realizadas a temperatura ambiente, fue un Leibold-Heraeus LHS10, disponible en el SCAI (Servicio Central de Apoyo a la Investigación) de la Universidad de Córdoba, cuya cámara principal opera a una presión por debajo de  $2 \cdot 10^{-9}$  Torr que está equipado con un analizador de electrones semiesférico (PHOIBOS HSA 3500-150, SPECS) con una fuente dual de rayos X que permite análisis múltiple, empleando como fuente de excitación la línea Mg-K $\alpha$ , ( $h\nu=1253,6$  eV), que funciona en un modo “stop-and-go” con la finalidad de reducir el posible daño o alteración debido a la irradiación de la muestra. La energía de paso (analizador de transmisión constante) y la potencia de la fuente de rayos X fueron de 25 eV y 120 W, respectivamente, y una intensidad de 30 mA. La escala de energía del espectrómetro se calibró usando las líneas fotoelectrónicas de O 1s (532 eV), Al 2p (73 eV), P 2p (135 eV), Fe 2p $_{1/2}$  (723) y Fe 2p $_{3/2}$  (710 eV). Los valores de energía de enlace para cada uno de los átomos analizados (O 1s, P 2p, Al 2p, Fe 2p $_{1/2}$  y Fe 2p $_{3/2}$ ) fueron afectados por el efecto de carga, saliendo desplazados unos respecto a los otros en lo que a valores de energías de enlace se refiere. En este sentido y con el objeto de minimizar dicho efecto los valores de energía fueron normalizados

con respecto a la posición del pico C(1s) del carbono residual a 284,8 eV, puesto que el carbono se presenta en todas las muestras como impureza adventicia. Los valores de energía de enlace (BE) para muestras idénticas fueron, en general, reproducibles dentro de un error de  $\pm 0,1$  eV. Los espectros obtenidos fueron deconvolucionados en sus componentes mediante el software CasaXPS.

Para todas las muestras fue analizada una superficie de unos 4 mm<sup>2</sup> con el objeto de obtener una medida representativa de la misma. En todos los casos se empleó una cinta adhesiva de doble cara para fijar las muestras al portamuestras. Los espectros "XPS" fueron normalizados a fondo constante (sustracción de la línea de base) con el objeto de poder comparar las intensidades absolutas de los diferentes picos. Un barrido de fondo tipo Shirley, fue restado de las señales. Las deconvoluciones de los espectros de los diferentes núcleos se ajustaron a perfiles simétricos de tipo curvas Gaussinas-Lorentzianas para determinar con gran exactitud la energía de enlace de los niveles electrónicos de los diferentes elementos. En todos los casos los coeficientes de correlación de Pearson ( $R^2$ ) han sido al menos de 0,99.

Para el cálculo del porcentaje de concentración atómica en las muestras se utilizaron los siguientes factores relativos de sensibilidad para los niveles electrónicos de los diferentes elementos presentes en los catalizadores: O 1s (2,85), Al 2p (0,574), P 2p (1,25), Fe 2p<sub>1/2</sub>(5,34) y Fe 2p<sub>3/2</sub>(10,5).

### III.4.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

#### • COMPOSICIÓN SUPERFICIAL

En la Tabla III.4.3.1 se muestran los porcentajes molares superficiales de Al, Fe, P y O, así como, las relaciones molares, Fe/Al y (Fe+Al)/P, para cada uno de los sólidos analizados por XPS.

Además, en la Tabla III.4.3.2 se comparan los valores másicos y superficiales (obtenidos por XPS), así como, los valores de hierro superficial ( $Fe_s$ )<sub>XPS</sub>, calculado a partir del valor másico de hierro, recogidos en la Tabla III.2.3.1, y la relación  $Fe_{XPS}/\text{másico}$ .

Por otro lado, en las Figuras III.4.3.2 y III.4.3.3 se muestran las comparaciones entre las relaciones molares Fe/Al y (Fe+Al)/P experimentales obtenidas por ICP-MS, EDX y XPS para los distintos sistemas binarios sintetizados y Al/P para los sistemas de referencia.

**Tabla III.4.3.1.** Composición química superficial de los sólidos sintetizados obtenida por XPS.

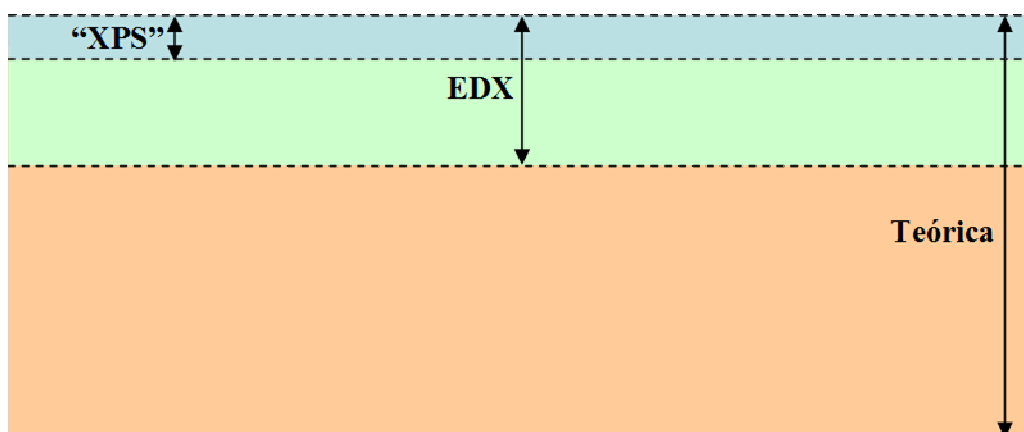
Catalizador	Composición química (% molar)				$\frac{\text{Fe}}{\text{Al}}$	$\frac{(\text{Fe}+\text{Al})}{\text{P}}$
	Fe	Al	P	O	(relación molar)	
AlPO450	-	13,9	14,9	71,2	-	0,93 <sup>a</sup>
AlPO550	-	13,5	15,1	71,4	-	0,90 <sup>a</sup>
AlFePO(0,01)450	0,3	14,4	14,3	71,0	0,021	1,00
AlFePO(0,01)550	0,3	14,3	14,8	70,6	0,021	1,00
AlFePO(0,02)450	0,6	13,6	13,8	72,0	0,044	1,03
AlFePO(0,02)550	0,5	13,7	13,7	72,1	0,036	1,04
AlFePO(0,1)650	2,7	10,7	13,6	73,0	0,252	1,00
AlFePO(1)450	5,7	7,0	13,6	73,7	0,814	0,93
AlFePO(1)550	6,7	7,3	15,1	70,9	0,918	0,93
AlFePO(1)650	6,5	7,5	15,2	70,8	0,867	0,92
FePO450	13,7	-	16,1	70,2	-	0,85 <sup>b</sup>
1Fe/AlPO-450	0,8	12	13	74,2	0,067	0,98

<sup>a</sup>(Al/P); <sup>b</sup>(Fe/P)

Catalizador	Fe <sub>XPS</sub> /Fe <sub>másico</sub> (% molar)			(Fe <sub>s</sub> ) <sub>XPS</sub> $\left(\frac{g_{Fe}}{g_{cat}}\right)$
	Fe	Al	P	
AlPO450	-	0,95	1,05	-
AlPO550	-	0,93	1,08	-
AlFePO(0,01)450	1,43	0,95	1,05	0,0063
AlFePO(0,01)550	1,43	0,92	1,18	0,0069
AlFePO(0,02)450	1,5	0,90	1,12	0,0138
AlFePO(0,02)550	1,29	0,90	1,14	0,0122
AlFePO(0,1)650	1,75	0,90	1,02	0,0654
AlFePO(1)450	0,7	1,14	1,15	0,1342
AlFePO(1)550	0,74	1,08	1,13	0,1465
AlFePO(1)650	0,71	1,1	1,15	0,1314
FePO450	0,91	-	1,09	0,2839
1Fe/AlPO-450	2,2	0,93	1,03	0,0213

**Tabla III.4.3.2.** Valores de la relación molar superficial obtenida por XPS y másica de cada elemento y valores de hierro superficial (Fe<sub>s</sub>)<sub>XPS</sub>.

Teniendo en cuenta que tanto EDX como XPS son técnicas de análisis, en mayor o menor grado, superficiales, y como se ha indicado anteriormente, XPS sólo informa de la composición que se encuentra aproximadamente en los 3 primeros nanómetros de la muestra, mientras que la técnica EDX, aun siendo superficial, es más profunda que XPS, según se esquematiza en el gráfico de la Figura III.4.3.1, el análisis de los diferentes resultados lleva a las siguientes consideraciones:

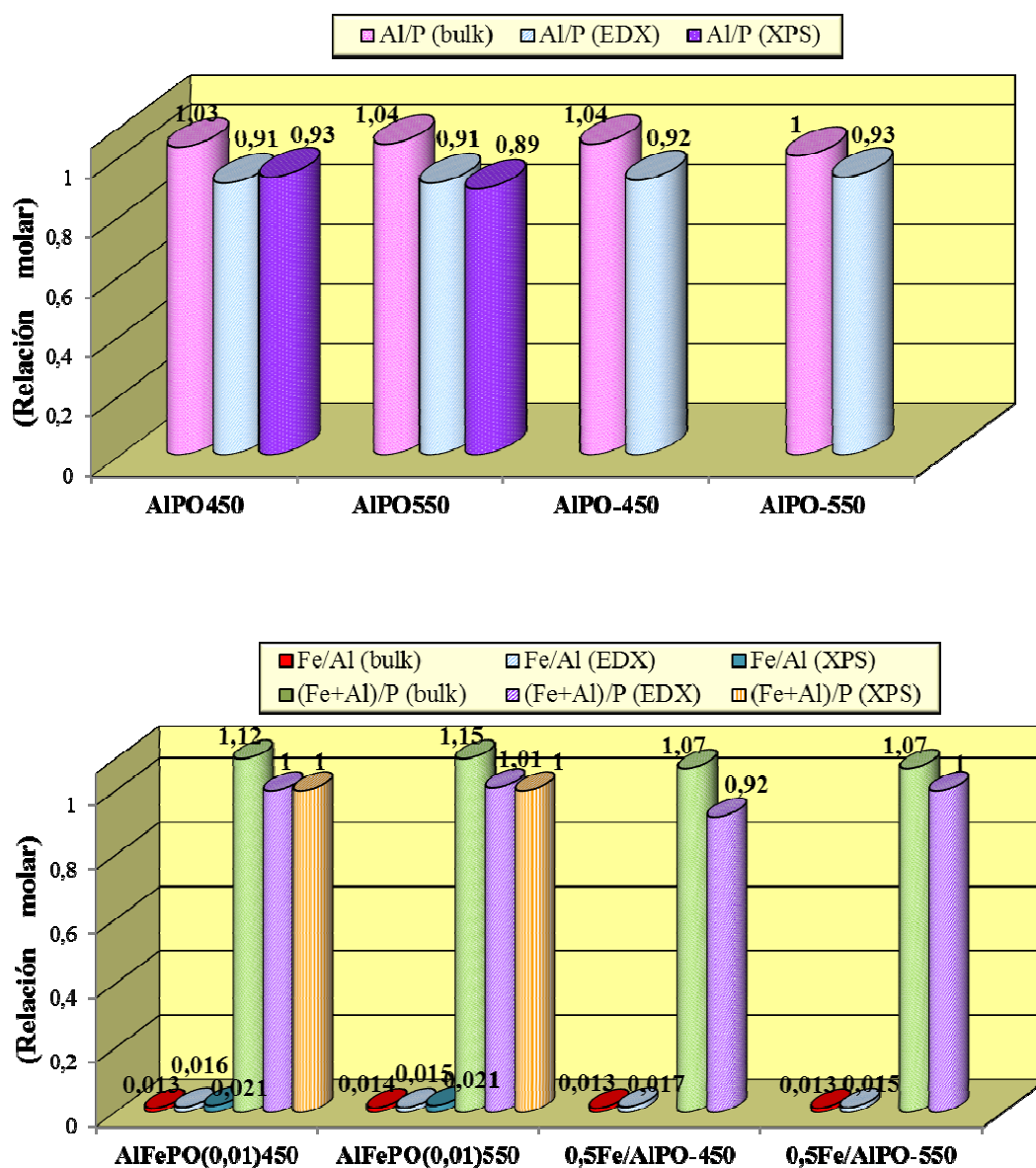


**Figura III.4.3.1.** “Profundidad de información” en la composición elemental para las técnicas EDX y XPS en comparación con la composición obtenida teóricamente.

- La relación Fe/Al obtenida por ICP-MS del bulk y por EDX de la superficie es superior al contenido teórico, principalmente, en los sistemas con mayor contenido en hierro e impregnados, siendo mayor la diferencia respecto al contenido teórico en el análisis por EDX, lo que parece indicar que las especies de hierro se encuentran, principalmente, en la superficie de los catalizadores. Sin embargo, la relación obtenida por XPS es superior a la teórica, (más que en el bulk y por EDX) en los sistemas de menor contenido en hierro, el sistema  $\text{AlFePO}(0,1)_{650}$  y el impregnado, pero es inferior a la teórica para los sistemas de mayor contenido en hierro, lo que indicaría que buena parte de las especies de hierro se encontrarían en la superficie para los sistemas de menor contenido en hierro y no se encontrarían en los tres primeros nanómetros de superficie para los sistemas de mayor contenido en hierro.
- La relación  $(\text{Fe}+\text{Al})/\text{P}$  es superior a la teórica en todos los

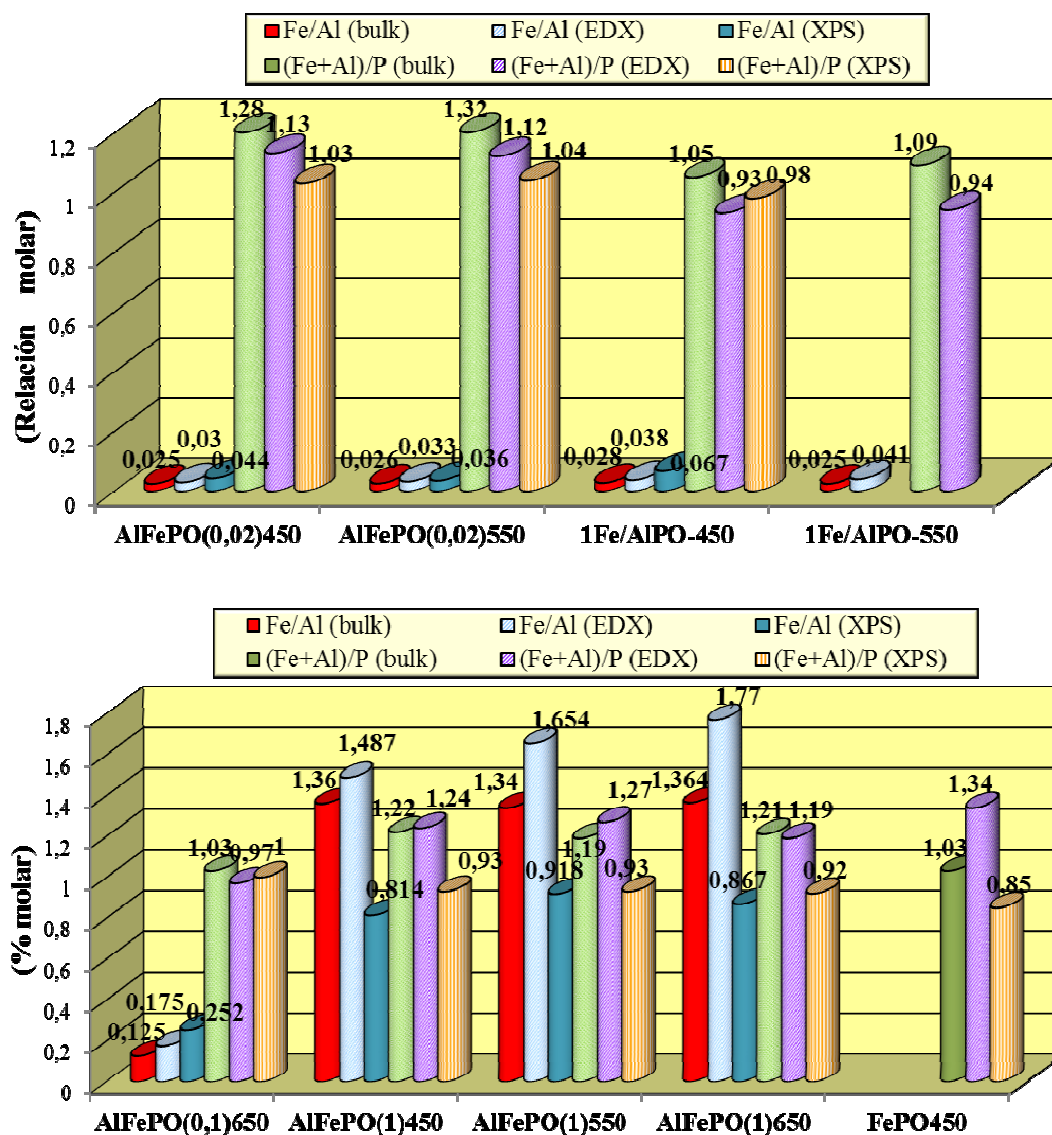
sistemas para el análisis del bulk, e igual o ligeramente superior a la teórica en el análisis superficial por EDX (a excepción de los sistemas  $\text{AlFePO}(0,1)650$  y  $1\text{Fe}/\text{AlPO}-450$  donde son 0,97 y 0,93 respectivamente). Sin embargo, la relación obtenida por XPS es muy similar al contenido teórico (ligeramente inferior o superior en algunos casos), lo que indicaría que el empobrecimiento en fósforo se daría en todo el catalizador pero no en las primeras capas.

- En cuanto a los sistemas de referencia aluminio/fósforo, no mostraron grandes diferencias con el contenido teórico, siendo las relaciones Al/P del bulk ligeramente superiores (< 5% molar) o iguales al valor teórico, y ligeramente inferiores (< 9% molar) al valor teórico para los análisis por EDX y XPS. Para el sistema de referencia hierro/fósforo, la relación Fe/P del bulk es ligeramente superior a la teórica (1,03), mientras que por EDX es muy superior al valor teórico (34% molar) y por XPS ligeramente inferior (2% molar), lo que indicaría que para este sistema existe un enriquecimiento en Fe respecto al P superficial pero no en los primeros nanómetros de la superficie del material.



**Figura III.4.3.2.** Comparación entre las relaciones molares Al/P, Fe/Al y (Fe+Al)/P experimentales a partir de ICP-MS, EDX y XPS obtenidas para sistemas de referencia aluminio/fósforo y sistemas binarios de relación molar Fe/Al teórica 0,01.

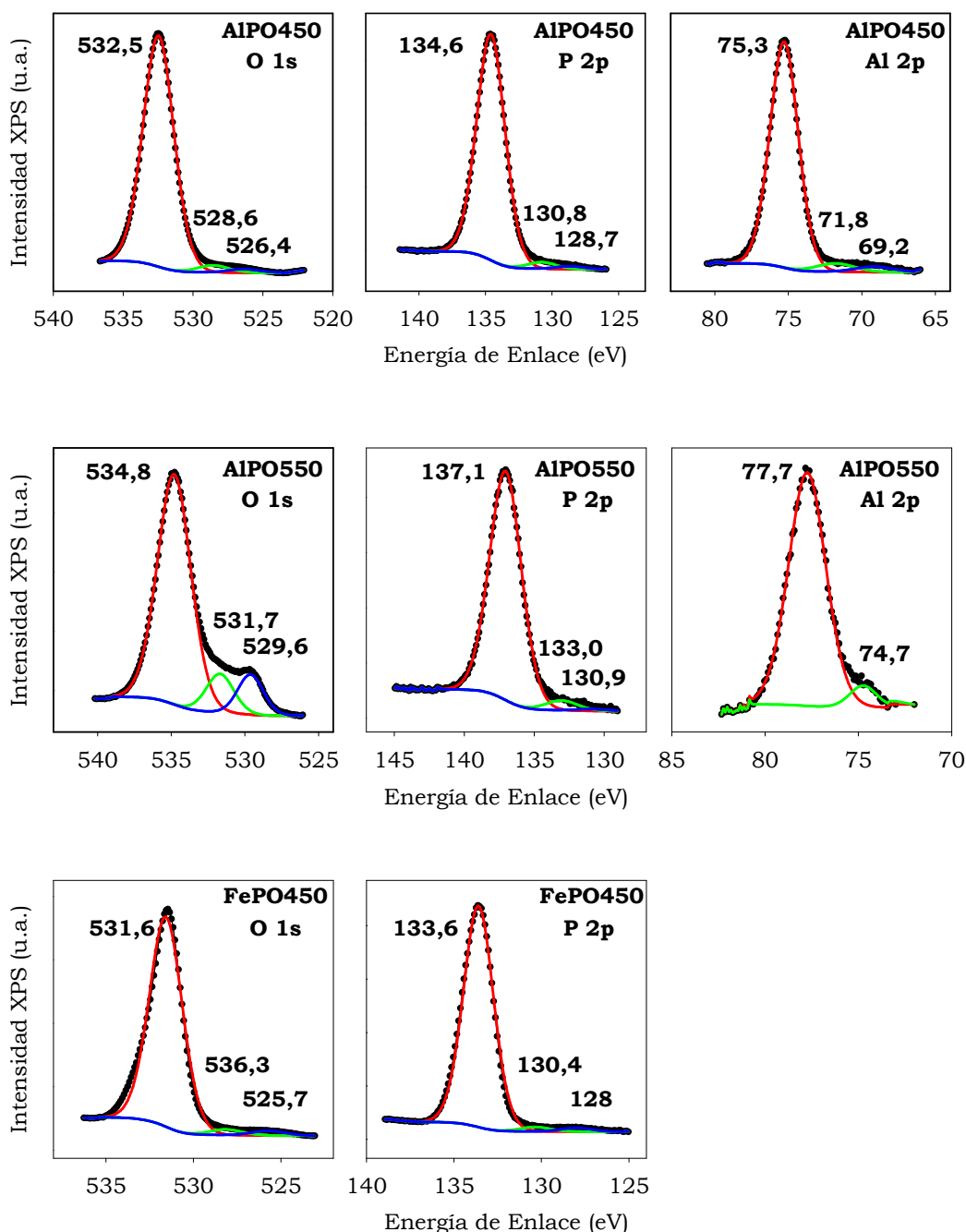




**Figura III.4.3.3.** Comparación entre las relaciones molares Fe/Al y (Fe+Al)/P experimentales obtenidas a partir de ICP-MS, EDX y XPS para el sistema de referencia hierro/fósforo y sistemas binarios de relación molar Fe/Al teórica 0,02, 0,1 y 1.

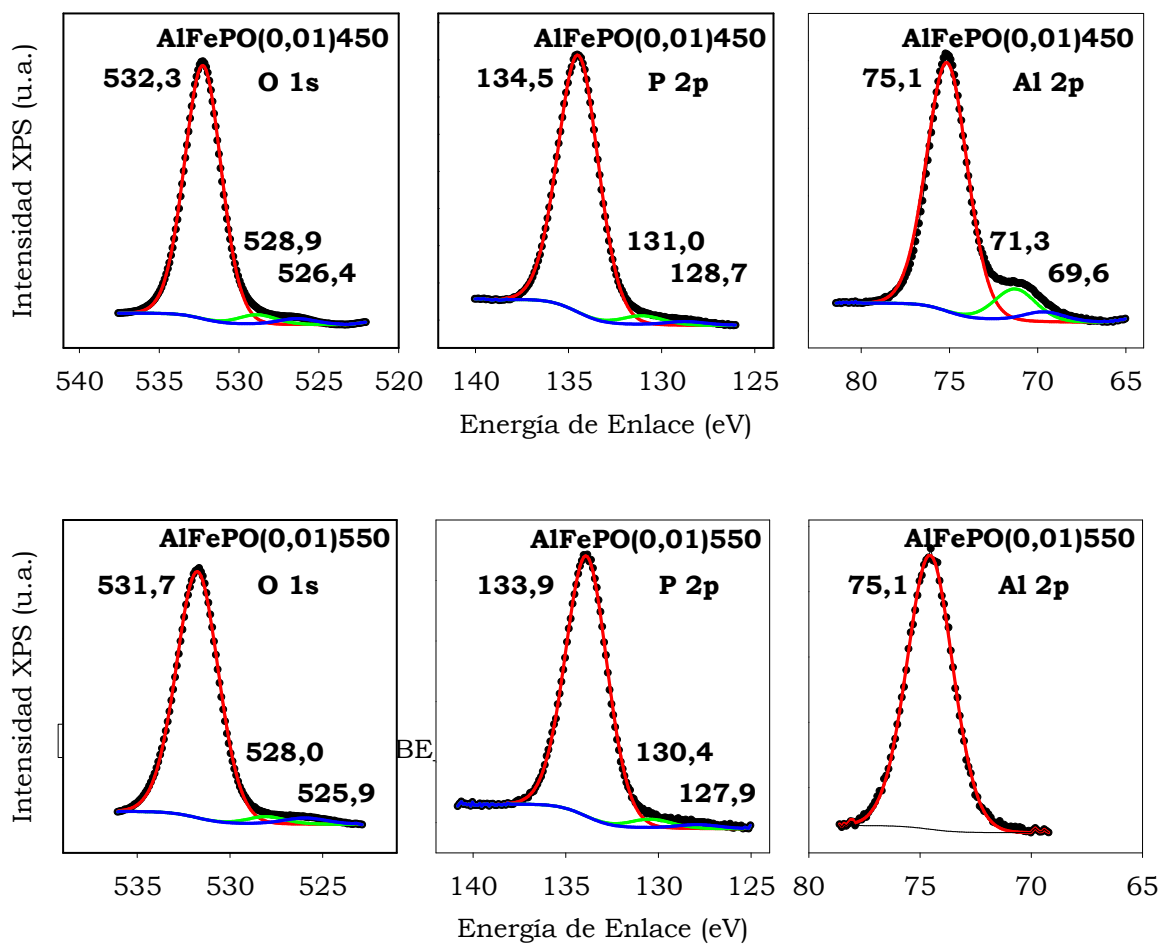
En las Figuras III.4.3.4, III.4.3.5, III.4.3.6 y III.4.3.7 se han representado los espectros XPS correspondientes sólo a la región P 2p, sin embargo, cuando se hace el análisis XPS de dicha región, lo

que se obtiene es la señal XPS correspondiente a la región  $P\ 2p$ -  $Al\ 2p$  debido a la proximidad en cuanto a valores de Energía de Enlace a la que se encuentran las señales de ambos núcleos.

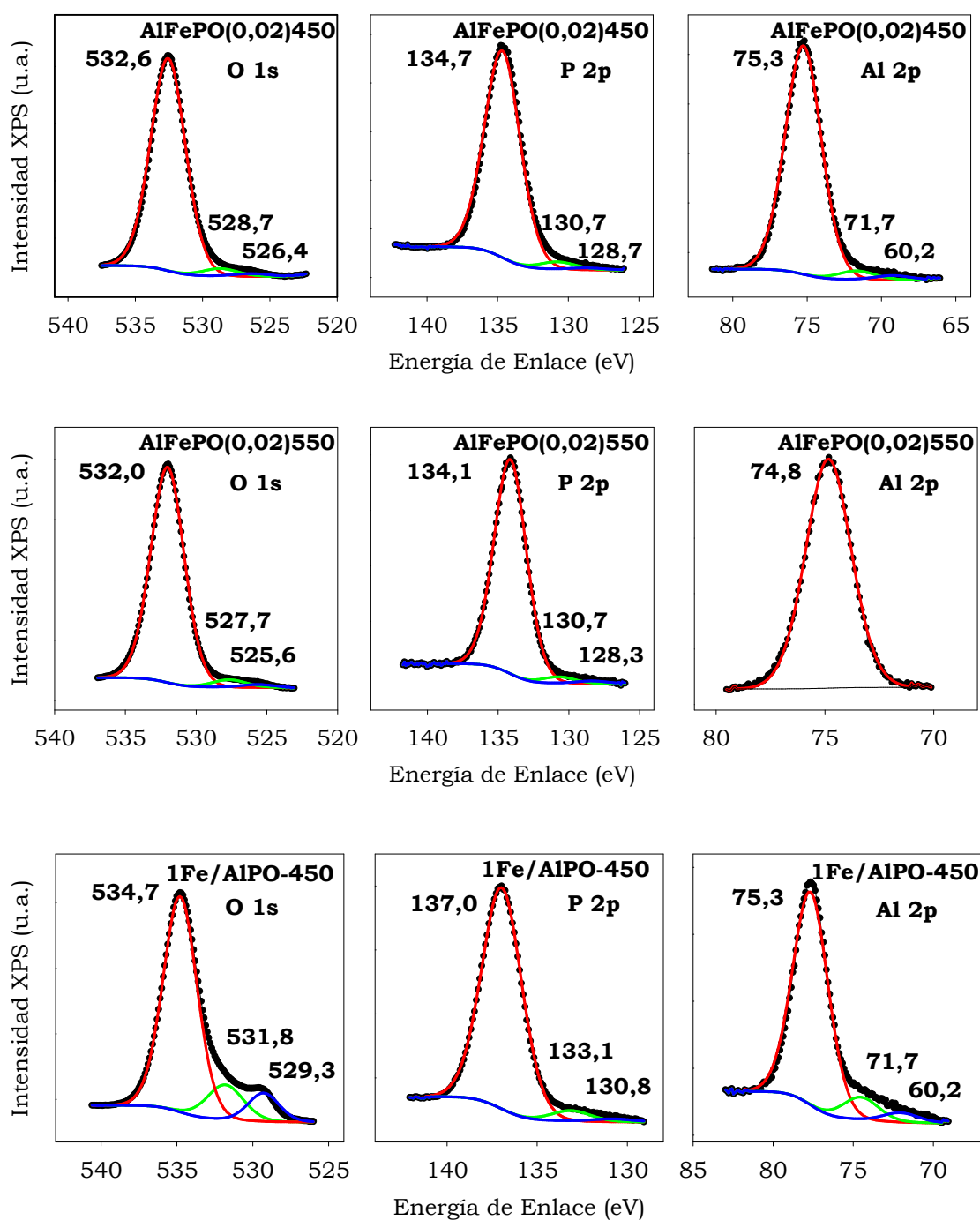


**Figura III.4.3.4.** Espectros XPS de las regiones  $O\ 1s$ ,  $P\ 2p$  y  $Al\ 2p$  para los sistemas AlPO450 y AlPO550, y de las regiones  $O\ 1s$  y  $P\ 2p$

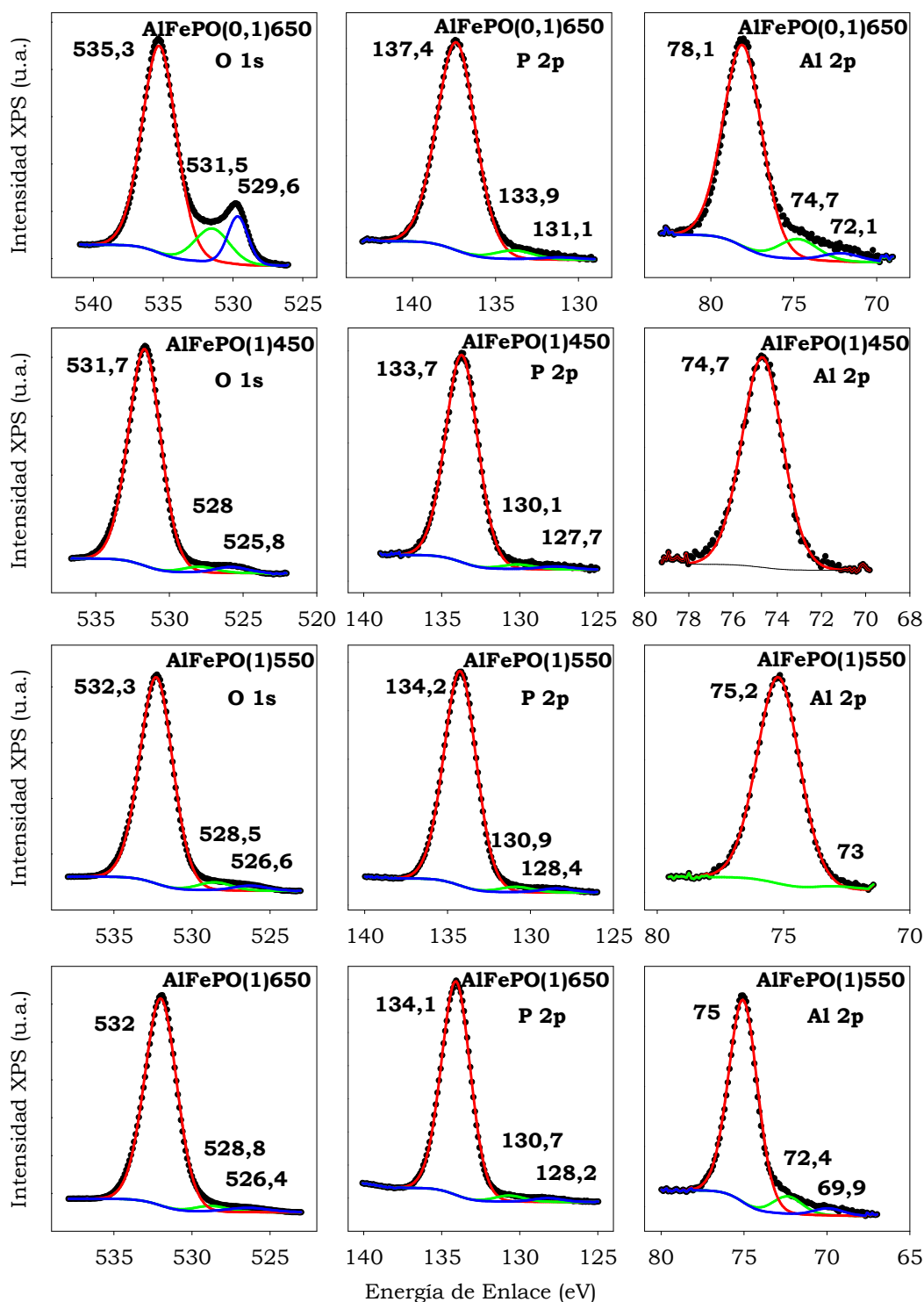
para el sistema FePO450.



**Figura III.4.3.5.** Espectros XPS de las regiones O 1s, P 2p y Al 2p para los sistemas AlFePO(0,01)450 y AlFePO(0,01)550.

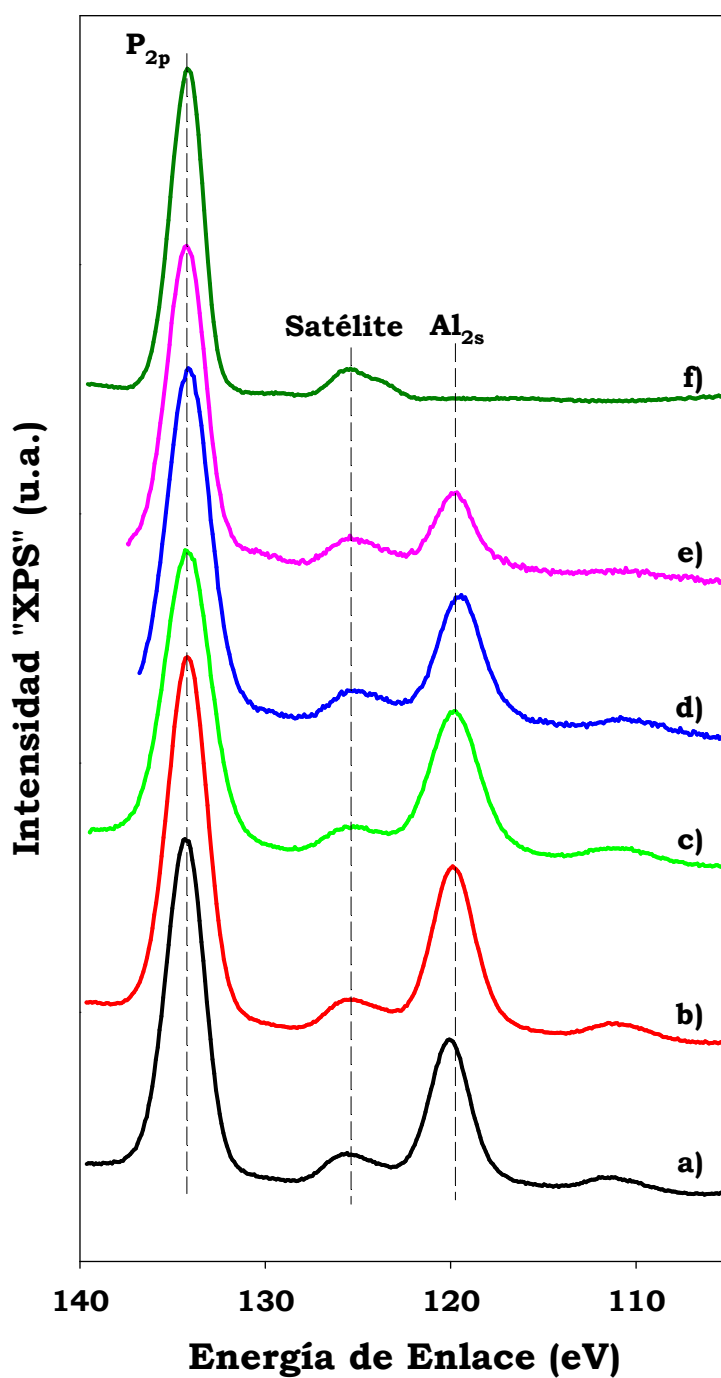


**Figura III.4.3.6.** Espectros XPS de las regiones O 1s, P 2p y Al 2p para los sistemas AlFePO(0,02)450, AlFePO(0,02)550 y 1Fe/AlPO-450.

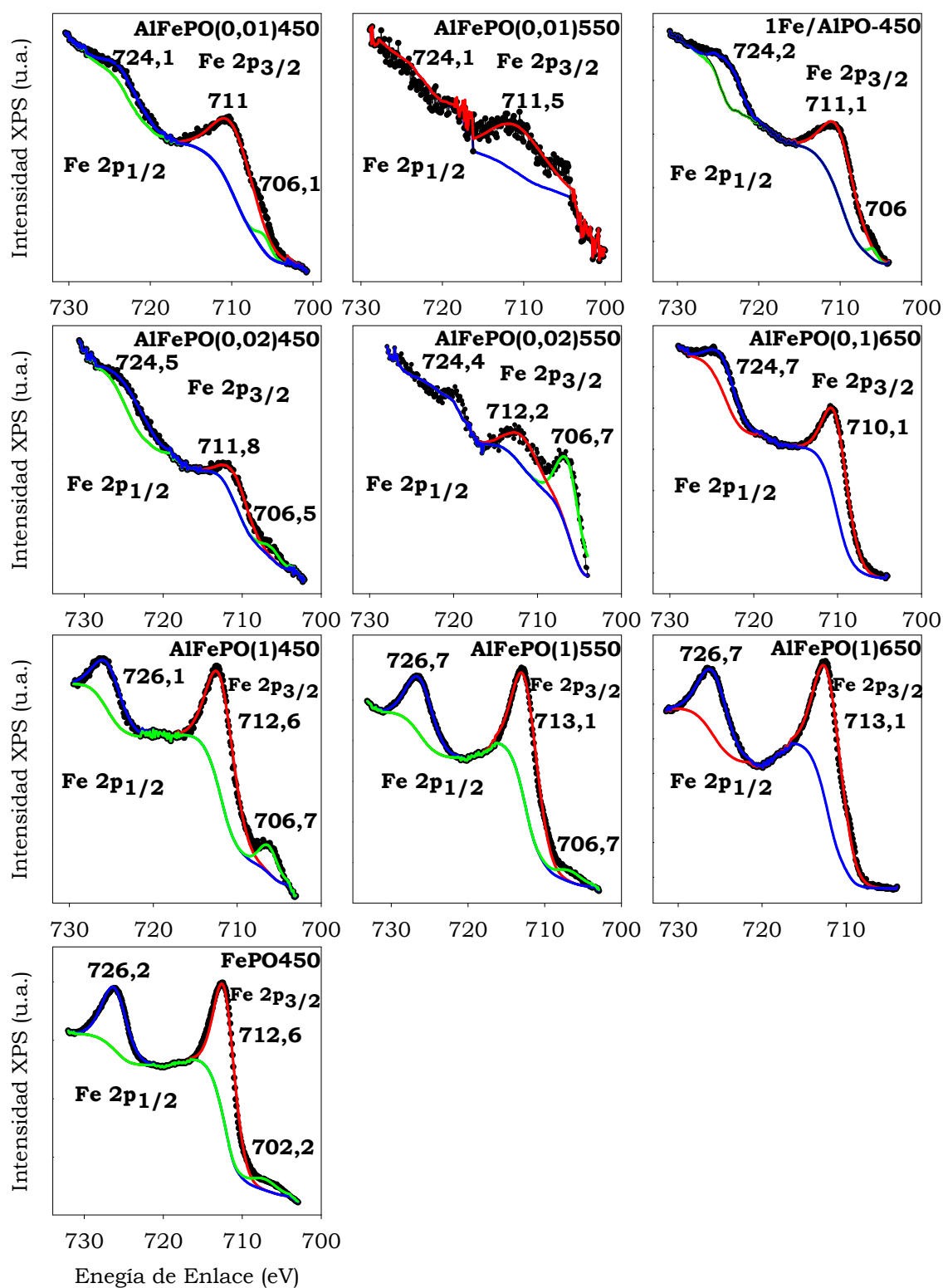


**Figura III.4.3.7.** Espectros XPS de las regiones *O 1s*, *P 2p* y *Al 2p* para los sistemas AlFePO(0,1)650, AlFePO(1)450, AlFePO(1)550 y AlFePO(1)650.

En la Figura III.4.3.8 se representa la señal XPS correspondiente a la región P 2p- Al 2s para los sistemas calcinados a 450°C. El pico correspondiente al núcleo Al 2p es el que normalmente se utiliza para cuantificar, así como para obtener información del estado de oxidación del aluminio, ya que es el de mayor intensidad y, en el rango de energías de enlace en el que aparece, no cabe esperar otra señal superpuesta que lo enmascare. Sin embargo, otra señal que se obtiene para el Aluminio, la cual aparece en los espectros a 120 eV aproximadamente, es la correspondiente al Al 2s pero no se suele tener en cuenta a efectos informativos dada su baja intensidad y el solapamiento con un pico satélite del P 2p.



**Figura III.4.3.8.** Espectros XPS de la región  $P\ 2p$ - $Al\ 2s$  de los sistemas: a)  $AlPO_4$ , b)  $AlFePO(0,01)_4$ , c)  $AlFePO(0,02)_4$ , d)  $AlFePO(0,1)_6$ , e)  $AlFePO(1)_4$  y f)  $FePO_4$ .



**Figura III.4.3.9.** Espectros XPS de las regiones  $Fe\ 2p_{3/2}$  y  $Fe\ 2p_{1/2}$  para los sistemas mixtos y FePO<sub>450</sub>.



**Tabla III.4.3.3.** Energías de enlace en el máximo de intensidad del núcleo O 1s y de cada una de sus componentes tras deconvolución, para los sistemas catalíticos analizados por XPS.

Catalizador	Energía de Enlace (eV)			
	O 1s	(1)	(2)	(3)
AlFePO(0,01)450	532,3	532,3 (94,3 %) <sup>a</sup>	528,9 (3,5 %)	526,4 (2,2 %)
AlFePO(0,01)550	531,7	531,7 (95,3 %)	528,0 (2,4%)	525,9 (2,3%)
AlFePO(0,02)450	532,6	532,6 (95,3 %)	528,7 (3,4 %)	526,4 (1,3 %)
AlFePO(0,02)550	532,0	532,0 (95,4 %)	527,7 (3,3 %)	525,6 (1,3 %)
AlFePO(0,1)650	535,3	535,3 (77,1 %)	531,5 (12,4 %)	529,6 (10,5 %)
AlFePO(1)450	531,7	531,7 (94,9 %)	528,0 (2,5 %)	525,8 (2,6 %)
AlFePO(1)550	532,2	532,3 (94,1 %)	528,5 (3,6 %)	526,3 (2,3 %)
AlFePO(1)650	531,9	532,0 (94,8 %)	528,8 (2,7 %)	526,4 (2,5 %)
1Fe/AlPO-450	534,8	534,7 (77,6 %)	531,8 (13,2 %)	529,3 (9,2 %)
AlPO450	532,5	532,5 (95,5 %)	528,6 (2,9 %)	526,4 (1,5 %)
AlPO550	534,8	534,8 (78,7 %)	531,7 (10,8 %)	529,6 (10,5%)
FePO450	531,5	531,6 (95,3 %)	536,3 (2,5 %)	525,7 (2,2%)

(<sup>a</sup>) Porcentajes de cada una de las componentes deconvolucionadas.

**Tabla III.4.3.4.** Energías de enlace en el máximo de intensidad del núcleo  $P2p$  y de cada una de sus componentes tras deconvolución, para los sistemas catalíticos analizados por XPS.

Catalizador	Energía de Enlace (eV)			
	P2p	(1)	(2)	(3)
AlFePO(0,01)450	134,5	134,5 (95,5 %) <sup>a</sup>	131,0 (3,2 %)	128,7 (1,3 %)
AlFePO(0,01)550	133,9	133,9 (95,5 %)	130,4 (3,1%)	127,9 (1,4 %)
AlFePO(0,02)450	134,7	134,7 (95,6 %)	130,7 (2,9 %)	128,7 (0,9 %)
AlFePO(0,02)550	134,1	134,1 (95,5 %)	130,7 (3,3 %)	128,3 (1,2 %)
AlFePO(0,1)650	137,4	137,4 (95,1 %)	133,9 (3,9 %)	131,1 (1,0 %)
AlFePO(1)450	133,7	133,7 (96,5 %)	130,1 (2,1 %)	127,7 (1,4 %)
AlFePO(1)550	134,2	134,2 (95,8 %)	130,9 (2,4 %)	128,4 (1,8 %)
AlFePO(1)650	134,1	134,1 (95,6 %)	130,7 (2,7 %)	128,2 (1,7 %)
1Fe/AlPO-450	137,0	137,0 (94,5 %)	133,1 (4,3 %)	130,8 (1,2 %)
AlPO450	134,6	134,6 (95,9 %)	130,8 (2,8 %)	128,7 (1,3 %)
AlPO550	137,0	137,1 (95,1 %)	133,0 (4,1 %)	130,9 (0,8 %)
FePO450	133,6	133,6 (96,4 %)	130,4 (1,9 %)	128,0 (1,7 %)

(<sup>a</sup>) Porcentajes de cada una de las componentes deconvolucionadas.

**Tabla III.4.3.5.** Energías de enlace en el máximo de intensidad del núcleo  $Al2p$  y de cada una de sus componentes tras deconvolución, para los sistemas catalíticos analizados por XPS.

Catalizador	Energía de Enlace (eV)			
	$Al2p$	(1)	(2)	(3)
$AlFePO(0,01)450$	75,2	75,1 (85,7 %) <sup>a</sup>	71,3 (10,9 %)	69,6 (3,3 %)
$AlFePO(0,01)550$	74,5	74,6 (100 %)	-	-
$AlFePO(0,02)450$	75,2	75,3 (94,6 %)	71,7 (3,6 %)	60,2 (1,8 %)
$AlFePO(0,02)550$	74,8	74,8 (100 %)	-	-
$AlFePO(0,1)650$	78,1	78,1 (87,7 %)	74,7 (8,8 %)	72,1 (3,5 %)
$AlFePO(1)450$	74,7	74,7 (100 %)	-	-
$AlFePO(1)550$	75,1	75,2 (98,4 %)	73 (1,6 %)	-
$AlFePO(1)650$	75,1	75,0 (89,2 %)	72,4 (7,7 %)	69,9 (3,1 %)
$1Fe/AlPO-450$	77,7	77,7 (87,0 %)	74,5 (9,2 %)	72,0 (3,8 %)
$AlPO450$	75,2	75,3 (92,5 %)	71,8 (4,6 %)	69,2 (2,9 %)
$AlPO550$	77,8	77,7 (93,7 %)	74,7 (6,3 %)	-
$FePO450$	-	-	-	-

(<sup>a</sup>) Porcentajes de cada una de las componentes deconvolucionadas.

**Tabla III.4.3.6.** Energías de enlace en el máximo de intensidad del orbital  $Fe2p$ , de sus dos componentes  $Fe\ 2p_{1/2}$  y  $Fe\ 2p_{3/2}$  y de cada una de las componentes del  $Fe\ 2p_{3/2}$  tras su deconvolución, para los sistemas catalíticos analizados por XPS.

Catalizador	Energía de Enlace (eV)			
	$Fe\ 2p_{1/2}$	$Fe\ 2p_{3/2}$	$Fe^0$	$Fe^{3+}$
AlFePO(0,01)450	724,1	711,0	706,1 (7,5%) <sup>a</sup>	711,0 (92,5 %)
AlFePO(0,01)550	724,1	711,3	-	711,5 (100 %)
AlFePO(0,02)450	724,5	711,8	706,5 (21,2 %)	711,8 (78,8 %)
AlFePO(0,02)550	724,4	712,2	706,7 (36,5 %)	712,2 (63,5 %)
AlFePO(0,1)650	724,7	710,9	-	710,1 (100 %)
AlFePO(1)450	726,1	712,5	706,7 (13,6 %)	712,6 (86,4 %)
AlFePO(1)550	726,7	712,9	706,7 (8,4 %)	713,1 (91,6 %)
AlFePO(1)650	726,3	712,6	-	712,7 (100 %)
1Fe/AlPO-450	724,2	711,1	706,0 (3,9 %)	711,1 (96,1 %)
AlPO450	-	-	-	-
AlPO550	-	-	-	-
FePO450	726,2	712,5	707,2 (9,3 %)	712,6 (90,7 %)

(<sup>a</sup>) Porcentajes de cada una de las componentes deconvolucionadas.

Los espectros XPS de las regiones *O 1s*, *P 2p* y *Al 2p* para los sistemas binarios catalíticos analizados se muestran en las Figuras III.4.3.5, III.4.3.6 y III.4.3.7, mientras que en la Figura III.4.3.4, se representan los correspondientes a los sistemas de referencia. Como puede observarse, en la señal correspondiente aparece un pico mayoritario, prácticamente simétrico, que supone, de media, entre un 90 % y un 96 % de las componentes deconvolucionadas para las tres regiones. La señal correspondiente a estas tres regiones es también muy similar en todos los catalizadores. La señal correspondiente a *O 1s* y *P 2p* puede ser deconvolucionada en tres componentes alrededor de 532,5, 529 y 526,1 eV para el orbital *O 1s* y alrededor de 134,6, 130,6 y 129,4 eV para el orbital *P 2p*. Estas señales son asignadas respectivamente a oxígeno enlazado al fósforo y a oxígeno formando parte de grupos hidroxilos superficiales P-OH y Al-OH y Fe-OH, lo cual se confirmará en el análisis DRIFT de los catalizadores. Los valores de Energía de Enlace (BE) para los sistemas binarios están comprendidos entre los obtenidos para los fosfatos simples (Tablas III.4.3.3, III.4.3.4 y III.4.3.5). Por lo tanto, los sistemas con menores contenidos en hierro mostraron valores similares a 532,5 eV (*O 1s*), 334,6 eV (*P 2p*), 75,2 eV (*Al 2p*), los cuales son los valores obtenidos para el AlPO<sub>4</sub>50 y que pueden ser atribuidos al enlace P-O-Al [48, 49]. Dichos valores se incrementan ligeramente para los sólidos calcinados a 550°C y para los sistemas obtenidos por impregnación.

Los sistemas con mayor contenido en hierro, AlFePO(1), presentaron los mismos valores, 531,5 eV (*O 1s*) y 133,6 eV (*P 2p*), que los obtenidos para el FePO<sub>4</sub>50, los cuales coinciden con los reportados para el FePO<sub>4</sub> [50, 51].

Del mismo modo, en la Figura III.4.3.9. se muestran los perfiles

“XPS” de las regiones Fe 2p<sub>1/2</sub> y Fe 2p<sub>3/2</sub> para los fosfatos mixtos y el sistema de referencia hierro/fósforo FePO<sub>4</sub>50, donde se indican los valores de Energía de Enlace correspondientes a cada una de las componentes del orbital Fe 2p: Fe 2p<sub>1/2</sub> y Fe 2p<sub>3/2</sub>, y en la Tabla III.4.3.6 además se indican los valores de porcentaje de área total para las componentes deconvolucionadas de la región Fe 2p<sub>3/2</sub>. Se observa que los valores obtenidos para los sistemas AlFePO(1), 726,2 eV y 712,5 eV, respectivamente, fueron de nuevo similares a aquellos obtenidos para el FePO<sub>4</sub>50 y a los valores indicados en la literatura para el FePO<sub>4</sub> [50, 51]. Los otros sistemas binarios mostraron valores ligeramente más bajos (0,7 - 1,5 eV), lo cual podría ser debido a la presencia de algunas especies de Al en la segunda esfera de coordinación del hierro.

Como puede verse en la Figura III.4.3.9, la mayoría de perfiles Fe 2p<sub>3/2</sub> de los sólidos mostraron un pico adicional después de la deconvolución con un valor de BE, alrededor de 707 eV. El porcentaje de este pico no excede del 10%, excepto en el caso del sistema AlFeP(0,02), para el cual el valor fue de entre 20% y 30% (Tabla III.4.3.6). A pesar de que la asignación de un valor de BE a un estado de oxidación no es fácil, dicho valor (707 eV) podría corresponder a un estado de oxidación de hierro inferior a Fe<sup>3+</sup>, que es el predominante en los sólidos estudiados. De hecho, valores similares se han asignado a Fe<sup>0</sup> en óxidos de hierro [52,53].

A fin de verificar si verdaderamente existen especies de hierro en un estado de oxidación inferior a Fe<sup>3+</sup> en los sólidos estudiados, o por el contrario si la presencia de dicho pico en los espectros de XPS es debido al tratamiento a alto vacío al que las muestras se someten previamente al análisis XPS, como algunos autores han sugerido [54], se ha

realizado un análisis químico basado en el método de la ortofenantrolina[55] que permite determinar la relación  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ . Los resultados obtenidos con porcentajes  $\text{Fe}^{2+}$  por debajo del 1%, que están dentro del error experimental del método, verificaron la presencia única de  $\text{Fe}^{3+}$  en los sólidos, como se esperaba de acuerdo con el tratamiento térmico en aire al que fueron sometidos. Sin embargo, ya que todos los sólidos han sido sometidos al mismo tratamiento antes del análisis XPS, la presencia de tal pico podría ser considerada como una medida de latencia de los sólidos a ser reducidos, la cual sería mayor en el  $\text{AlFePO}(0,02)$ . Desafortunadamente, no fue posible verificar esto mediante TPR de  $\text{H}_2$  ya que el contenido de hierro de este sistema es muy bajo y la adsorción de  $\text{H}_2$  no tuvo lugar.

Respecto al método de la ortofenantrolina anteriormente citado, se trata de un análisis espectrofotométrico que nos permite medir la relación  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ . El límite de detección para el Fe en un método colorimétrico como el de la fenantrolina es de  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  de Fe. El procedimiento experimental es el siguiente:

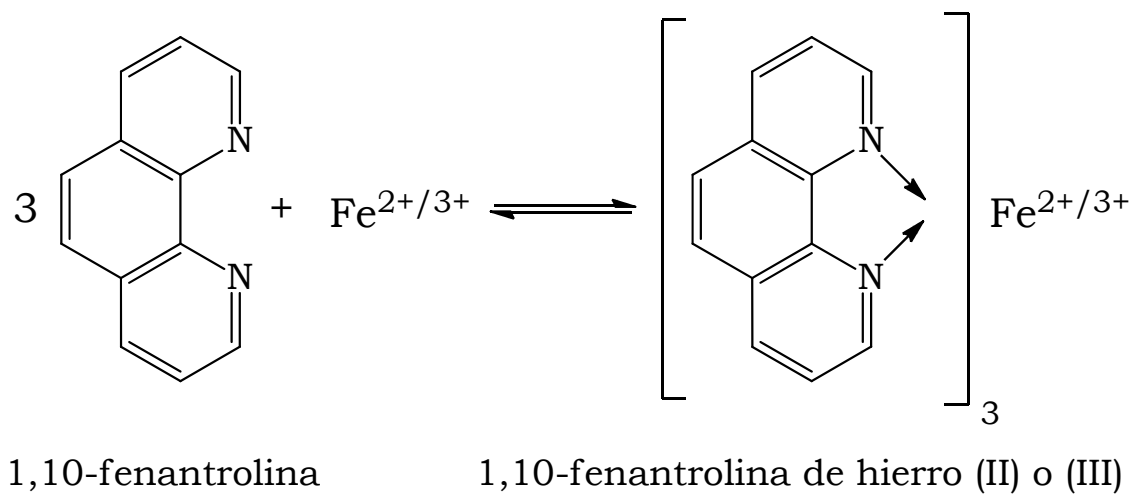
- Se preparan tres tubos de ensayo para cada catalizador. Tubo 1: En el primero se disuelven 50 mg de catalizador en 30 mL de una disolución de HCl concentrado (11,6 M). Una vez disuelto el sólido, la disolución adquiere un color amarillo. Tubo 2: Se añade una alícuota de 0,1 mL de la disolución del tubo 1, además de 0,5 mL de hidroxilamina, 1 mL de tampón acetato/acético pH=5,5, 4,4 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  y 0,25 mL de ortofenantrolina para medir la concentración de Fe (III) ( $[\text{Fe}^{3+}]$ ). Tubo 3: Se añade una alícuota de 0,05 mL de la disolución del tubo 1, además de 1 mL de tampón acetato/acético pH=5,5, 4,95 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  y 0,25 mL de ortofenantrolina para medir la concentración de Fe (II) ( $[\text{Fe}^{2+}]$ ).

- Se espera media hora para que evolucione el complejo coloreado según la reacción representada en la Figura III.4.3.10. y se mide la

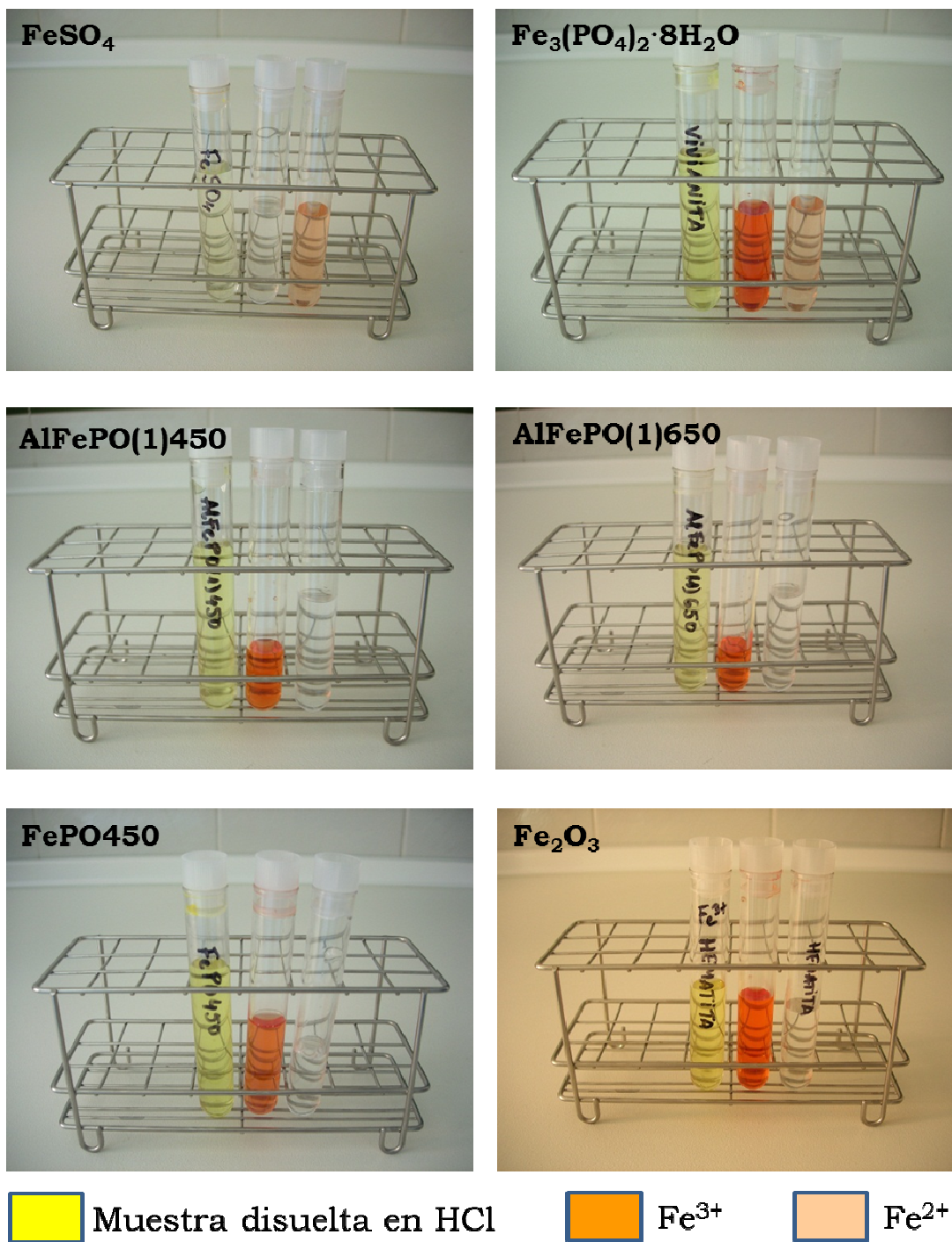
Absorbancia a 508 ó 562 nm. Si la muestra posee  $\text{Fe}^{3+}$  el tubo 2 adquirirá un color naranja intenso y si posee  $\text{Fe}^{2+}$  el color del tubo 3 será naranja pálido. En caso de no poseer alguno de estos iones, no se formará el complejo con la o-fenantrolina y el tubo en cuestión presentará una disolución incolora, según puede observarse en la Figura III.4.3.11.

- En la presente Memoria se determinó la relación  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$  por el método de la ortofenantrolina [55] usando  $\lambda=508$  nm, de los sistemas  $\text{AlFePO}(1)450$ ,  $\text{AlFePO}(1)650$  y  $\text{FePO}450$ . Dichos sistemas se analizaron conjuntamente con  $\text{FeSO}_4$  (sólo posee  $\text{Fe}^{2+}$ ), Vivianita  $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$  (posee tanto  $\text{Fe}^{2+}$  como  $\text{Fe}^{3+}$ ) y Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (sólo posee  $\text{Fe}^{3+}$ ), como referencia, encontrándose en todos los casos que el estado de oxidación del hierro en los catalizadores es  $\text{Fe}^{3+}$  (siendo la cantidad de  $\text{Fe}^{2+}$  estimada por este método de 0.5% y 0,47% para los sistemas mixtos calcinados a 450 y 650 respectivamente y de 1.5% para el  $\text{FePO}450$ , estando estos valores dentro del error experimental de la propia técnica). Por lo que se puede concluir que el hierro presente en estos catalizadores se encuentra en estado de oxidación +3. Resultado corroborado por los análisis de XPS. Resultado lógico según se dijo anteriormente, en base al tratamiento térmico (calcinados en aire) al que fueron sometidos durante la síntesis.





**Figura III.4.3.10.** Reacción de formación del complejo coloreado  $\text{Fe}^{3+}$ /o-fenantrolina (naranja intenso) y  $\text{Fe}^{2+}$ /o-fenantrolina (naranja pálido).



**Figura III.4.3.11.** Coloración de los tubos de ensayo para diferentes sistemas utilizados en el método de la o-fenantrolina.

### **III.5.- Bibliografía Capítulo III (Síntesis, Nomenclatura y Composición Química de los catalizadores)**

- [1] F.M. Bautista, J.M. Campelo, D. Luna, J.M. Marinas, R.A. Quirós y A.A. Romero, *Appl. Catal. B*, 70, 611 (2007).
- [2] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, R.A. Quiros y A.A. Romero, *Appl. Catal. A*, 243, 93 (2003).
- [3] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, R.A. Quiros y A.A. Romero, *Catal. Lett.*, 60, 229 (1999).
- [4] F.M. Bautista, M.C. Bravo, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, *J.Mol. Catal. B*, 6, 473 (1999).
- [5] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, R.M. León, D. Luna, J.M. Marinas y A.A. Romero, *Catal. Lett.*, 60, 145 (1999).

- [6] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, M.C. Bravo y A.A. Romero, *Appl. Catal. A*, 170, 159 (1998).
- [7] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas y A.A. Romero, *Appl. Catal. A*, 166, 39 (1998).
- [8] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, G. Colón, J.A. Navío y M. Macías, *J. Catal.*, 179, 483 (1998).
- [9] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, M.C. Moreno, A.A. Romero, J.A. Navio y M. Macias, *J. Catal.*, 173, 333 (1998).
- [10] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero y M. R. Urbano, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 64, 41 (1998).
- [11] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas y A.A. Romero, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 108, 123 (1997).
- [12] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero y M.R. Urbano, *J. Catal.*, 172, 103 (1997).
- [13] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, J.I. García, J.A. Mayoral y E. Pires, *Catal. Lett.*, 36, 215 (1996).
- [14] F.M. Bautista y B. Delmon, *Appl. Catal. A*, 130, 47 (1995).
- [15] J.M. Campelo, M.S. Climent, J.M. Marinas, A.A. Romero, J.A. Navio y M. Macias, *J. Mater. Chem.*, 5, 2019 (1995).
- [16] F.M. Bautista, A. Blanco, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas y A.A. Romero, *Catal. Lett.*, 26, 159 (1994).

- [17] J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, A.A: Romero, J.A. Navio y M. Macias, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 90, 2265 (1994).
- [18] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, A.A: Romero, J.A. Navio y M. Macias, *J. Catal.*, 145, 107 (1994).
- [19] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, R.A. Quiros, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 82, 759 (1994).
- [20] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas y M.R. Urbano, *J. Mater. Chem.*, 4, 311 (1994).
- [21] C. Cativela, J.M. Fraile, J.I. García, J.A. Mayoral, J.M. Campelo, D. Luna y J.M. Marinas, *Tetrahedron: Asymetry*, 4, 2507 (1993)
- [22] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas y A.A. Romero, *Appl. Catal. A*, 104, 109 (1993).
- [23] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas y M.R. Urbano, *J. Mater. chem.*, 3, 975 (1993).
- [24] A. Blanco, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas y A. A. Romero, *J. Catal.*, 137, 51 (1992).
- [25] J.A. Cabello, J.M. Campelo, A. García, D. Luna y J.M. Marinas, *J. Org. Chem.*, 62, 638 (1984).
- [26] J. Le Page, J. Casyns, P. Courty, E. Freund, J. P. Fraanck, Y. Jacquin, B. Juguin, C. Marcilly, G. Martino, J. Miquel, R. Montarnal, A.Sugier, H. Van Landerghem, in *Applied heterogeneous catalysis. "Manufacture. Use of solid catalysts"*, Technip Editions, Paris, 1987.

- [27] J.M. Campelo, D. Luna y J.M. Marinas, *Afinidad*, 38, 299 (1981)
- [28] J.M. Campelo, A. García, D. Luna y J.M. Marinas, *Bull. Soc. Chim. Bel.*, 131, 91 (1982).
- [29] J.M. Campelo, A. García, J.M. Gutierrez, D. Luna y J.M. Marinas, *Appl. Catal.*, 7, 307 (1982).
- [30] J.M. Campelo, A. García, D. Luna y J.M. Marinas, *Bull. Soc. Chim. Bel.*, 851, 92 (1983).
- [31] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, R. Guardeno, D. Luna, J.M. Marinas y M.C. Ordoñez, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 78, 227 (1993).
- [32] “Principios de Análisis Instrumental”. D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman. McGraw Hill/Interamericana de España, S.A.U. (1992). ISBN: 84-481-2775-7.
- [33] “Practical guide to ICP-MS”- R. Thomas, Taylor & Francis Group, LLC (2008). ISBN-13:978-1-4200-6786-6.
- [34] “IBEROARSEN. Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos”. Ed: M.I. Litter, M.A. Armienta, S.S. Farías. CYTED (2009). ISBN: 978-84-96023-71-0.
- [35] “Fundamental principles of inductively coupled plasmas. En: Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications”. J.M. Mermet ,Steve J. Hill. Sheffield Academic Press andCRC Press. (1999),págs. 35-70.
- [36] “Procedimiento Normalizado de Operación para la Determinación de Trazas de Metales por el Método de Espectrometría de Plasma Inductivamente Acoplado con Detector de

Masas”.CEPIS/SDE/OPS. (2005)

- [37] “Aerosol generation and samples transport in plasma spectrometry. En: Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications”. Browner R.F. Ed: Steve J. Hill, Sheffield Academic Press and CRC Press, (1999), págs. 98-118.
- [38] “Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry”. Jarvis K. E., Gray A. L. and Houk R. S.,Blakie Academic and Professional, Chapman Hall. (1996)
- [39] K. Siegbahn,*Sci.*, 217, 111 (1982).
- [40] A. R. González – Elipe, G. Munuera; “Fundamentos y aplicaciones de la espectroscopía de fotoelectrones (XPS/ESCA)”;
- Ed. Universidad de Sevilla, (1986).
- [41] E. P. Bertin, “Introduction to X-Ray Spectrometric Analysis”, Plenum Press, New York, 1978.
- [42] A. K. Cheetham, P. Day, “Solid State Chemistry”, Oxford University Press, New York, 1987.
- [43] B. V. Crist, “Annotated Handbooks of Monochromatic XPS Spectra,” PDF de losVolumenes 1 y 2, XPS International LLC, Mountain View, CA, USA, 2005.
- [44] M. P. Seah, D. Briggs, “Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy”, Wiley and Sons, Chichester, UK, 1992.
- [45] E. Kleimenov, H. Bluhm, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, A. Pestryakov, D. Teschner, J.A. Lopez-Sanchez, J.K. Bartley, G.J. Hutchings y R. Schlögl, *Surf. Sci.*, 575, 181 (2005).

- [46] D.I. Enache, E. Bordes-Richard, A. Ensuke, F. Bozon-Verduraz, *Appl. Catal. A*, 278, 93 (2004).
- [47] B.M. Weckhuysen y D.E. Keller, *Catal. Today*, 78, 25 (2003).
- [48] T. Lindblad, B. Rebenstorf, Z-G. Yan, S.L.T. Andersson, *Appl. Catal. A*, 112, 187 (1994).
- [49] S. Wegner, L. van Wüllen, G. Tricot, *Solid State Sci.*, 12, 428 (2010).
- [50] X. Wang, Y. Wang, Q. Tang, Q. Guo, Q. Zhang, H. Wan, *J. Catal.*, 217, 457–467 (2003).
- [51] P. Nagaraju, Ch. Srilakshmi, N. Pasha, N. Lingaiah, I. Suryanarayana, P.S. Sai Prasad, *Appl. Catal. A*, 334, 10–19 (2008).
- [52] M. Hadnadjev, T. Vulic, R. Marinkovic-Neducin, Y. Suchorski, H. Weiss, *Appl. Surf. Sci.*, 254, 4297–4302 (2008).
- [53] P. Graat, M.A.J. Somers, *Surf. Interface Anal.*, 26, 773–782 (1998).
- [54] M. Hadnadjev, T. Vulic, R. Marinkovic-Neducin, Y. Suchorski, H. Weiss, *Appl. Surf. Sci.*, 254, 4297–4302 (2008).
- [55] R.V. Olson Jr., R. Ellis, Iron, in: A.L. Page, R.H. Miller, D.R. Keeney (Eds.), *Methods of Soil Analysis, Part 2*, American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, Madison, WI, 1982, pp301–312.



# **Capítulo IV**

## ***Propiedades Texturales***

---







## **IV.1. INTRODUCCIÓN**

En la caracterización de nuevos sólidos empleados en Catálisis es esencial el conocimiento de su estructura porosa. Por un lado, la anchura de los poros determina la velocidad con que los reactivos son transportados hacia los centros activos de la superficie y, por otro, los procesos de adsorción y desorción tienen lugar en las paredes de los poros.

Por tanto, la aplicabilidad de los sólidos como catalizadores radica en su capacidad de adsorción y su estructura porosa, la cual depende, a su vez, de sus propiedades texturales, que se definen a través de una serie de parámetros [1]:

- (a)** Superficie específica o área superficial ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ): extensión geométrica de la superficie de las paredes de los poros por gramo de sólido adsorbente.

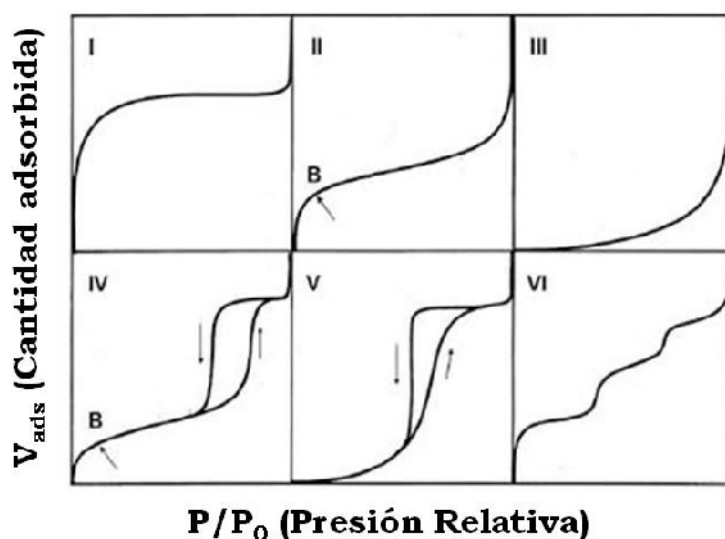
- (b) Volumen acumulado de poro ( $V_p$ ), ( $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ , expresado en mL de gas adsorbido por gramo de sólido): volumen total de poros por gramo de adsorbente.
- (c) Diámetro medio de poro ( $\bar{d}_p$ ), expresado generalmente en Å o nm.
- (d) Función de tamaño y distribución de poro, definida como la derivada del volumen acumulado de poro respecto al diámetro de poro:  $f(\bar{d}_p)=dV_p/dd_p$ , expresada en  $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{Å}^{-1}$ .

Los valores para estos parámetros se obtienen, principalmente, de las medidas de adsorción y desorción de gases. El gas o adsorbato generalmente empleado es el nitrógeno, ya que es el que conduce a resultados más satisfactorios. Otros adsorbatos empleados son argón, algunos hidrocarburos y otros gases inertes.

El fenómeno de adsorción puede ser el resultado de un proceso físico o químico, según la naturaleza del sistema que se considere y la temperatura de trabajo. La adsorción física supone una débil interacción entre sólido y gas, variando la cantidad de gas adsorbido físicamente (a una presión determinada) de modo inverso a la temperatura. Por lo tanto en la determinación de áreas superficiales, se utilizan bajas temperaturas de trabajo, evitando así la adsorción química del adsorbato. El resultado es una isoterma de adsorción-desorción.

El estudio experimental de la adsorción de numerosos gases sobre los más variados tipos de sólidos revela que las isotermas de adsorción-desorción, obtenidas al representar el volumen o cantidad de gas adsorbido (moles por gramo de sólido adsorbente) frente a la presión relativa del gas  $p/p_0$  en el intervalo  $0 < p/p_0 < 1$  (relación entre la  $p$ = presión de vapor de equilibrio del gas adsorbato y la  $p_0$ = presión de

vapor de saturación del adsorbato líquido puro), a una temperatura dada, puede responder, en general, a seis tipos diferentes, como se observa en la Figura IV.1.1., de acuerdo a la clasificación de *Brunauer, Deming, Deming y Teller* (BDDT) [2].



**Figura IV.1.1.** Tipos de isothermas según la clasificación BDDT [2].

A continuación se resumen las características de cada una de las seis isothermas:

Isoterma del tipo I: se denomina, frecuentemente, *isoterma de Langmuir*. Este tipo de isoterma es característica de sólidos *microporosos* con una superficie externa muy pequeña. El volumen del gas adsorbido está limitado por la accesibilidad de los microporos. Tiene valor asintótico asociado a la monocapa de adsorbato sobre la superficie del sólido.

Isoterma del tipo II: es la isoterma en forma de "S", característica de las isothermas obtenidas para sólidos adsorbentes *no porosos* o

*macroporosos*, y representa una adsorción en monocapa-multicapa sin restricción. En este tipo de isoterma es posible, en principio, obtener la capacidad de adsorción en monocapa del sólido, dato que puede utilizarse en el cálculo de la superficie específica de éste. El punto *B*, en el inicio de una porción casi lineal de la isoterma, se asigna a la etapa en la cual la adsorción en monocapa se completa y comienza la adsorción en multicapa.

Isoterma del tipo III: tiene una forma convexa en todo el intervalo de  $p/p_0$  y no presenta punto *B*. Este tipo de isoterma, poco frecuente, es característica de sistemas en los que las interacciones adsorbato-adsorbente son muy débiles y, por tanto, las interacciones adsorbato-adsorbato han de tenerse en cuenta. Ejemplos de este tipo son la adsorción del nitrógeno sobre polietileno y del vapor de agua sobre grafito.

Isoterma del tipo IV: la principal característica de este tipo de isoterma es que se observa un ciclo de histéresis, que está asociado a la condensación capilar en los mesoporos del sólido. La parte inicial de la isoterma del tipo IV se atribuye a la adsorción en monocapa-multicapa ya que, a bajos valores de  $p/p_0$ , la forma de la isoterma es similar al tipo II, pero a valores más altos de  $p/p_0$ , la adsorción se incrementa teniendo lugar la condensación. Estas isotermas son típicas de adsorbentes y catalizadores industriales.

Isoterma del tipo V: son poco frecuentes y están íntimamente relacionadas con las isotermas del tipo III, diferenciándose en que existe una interacción adsorbato-adsorbente débil, y la condensación capilar en los poros tiene lugar a mayores valores de  $p/p_0$ . Este tipo de isoterma se obtiene con determinados adsorbentes porosos.



Isoterma del tipo VI: la forma escalonada característica depende del sistema y de la temperatura, representando la adsorción en multicapa sobre una superficie uniforme no porosa. La altura de cada etapa representa la capacidad de monocapa para cada capa adsorbida y, en el caso más sencillo, permanece constante para dos o tres capas adsorbidas. Las isothermas del tipo VI se obtienen con argón o criptón sobre grafito a la temperatura del nitrógeno líquido.

En la adsorción de gases sobre sólidos porosos es decisivo el valor del diámetro medio de poro  $\bar{d}_p$  y su relación con el tamaño de la molécula de adsorbato. Los diámetros de las moléculas de gas utilizadas están en el intervalo entre 3-7 Å. Si se considera la relación entre el diámetro de poro y el diámetro molecular pueden distinguirse dos casos extremos. En el primer caso, el diámetro medio de poro es varios órdenes de magnitud mayor que el diámetro de la molécula de adsorbato (macroporos). Debido al gran diámetro de poro, la superficie de la pared del poro puede considerarse, en primera aproximación, como una superficie plana. Tendríamos poros muy grandes ( $\bar{d}_p > 2000 \text{ Å} = 200 \text{ nm}$ ) y una superficie específica pequeña ( $S < 2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). El adsorbato puede difundirse rápidamente en los poros con lo que el equilibrio de adsorción se restablece muy rápido. A presiones muy bajas, la adsorción se produce primero en los centros superficiales más activos. Al incrementarse la presión, los centros superficiales menos activos también se ocupan y se produce una adsorción en multicapa. Así se obtiene la isoterma de tipo II de la clasificación BDDT, que corresponde a sólidos no porosos o *macroporosos*.

En el segundo caso, el diámetro medio de poro es del mismo orden de magnitud que el diámetro de la molécula de adsorbato (microporos). La energía de activación que se requiere para la adsorción en microporos es mucho mayor que en el caso anterior. En un poro

estrecho, la molécula de gas interactúa, simultáneamente, con varios átomos de la superficie de paredes de poros opuestas. En este caso tenemos una adsorción espacial en lugar de superficial. Al ir incrementándose la presión, esta cavidad se va rellenando de adsorbato. Una vez que ésta se satura, la cantidad de gas adsorbido permanece constante al seguir incrementando la presión. Así, se obtiene una isoterma del tipo I de la clasificación BDDT o de Langmuir, característica de sólidos *microporosos* con una superficie externa muy pequeña.

Por otro lado, los sólidos adsorbentes con poros intermedios (mesoporos, isoterma de tipo IV) se caracterizan por un ciclo de histéresis entre la rama de adsorción y desorción de la isoterma. Esto puede explicarse por el fenómeno de la condensación capilar. En adsorción, al comienzo del ciclo de histéresis, se asume que el gas condensa en los poros para formar un líquido en la multicapa ya existente. Al final del ciclo de histéresis y en la parte horizontal posterior de la isoterma, todos los poros intermedios se llenan con líquido condensado capilarmente. En la desorción, los poros se vacían a partir de la multicapa, cuyo espesor depende del valor de  $p/p_0$ .

La histéresis entre la rama de adsorción y desorción de la isoterma se explica por la diferencia en el mecanismo de llenado y vaciado de los poros en función de su forma [3]. No se observa histéresis para los adsorbentes microporosos. En el caso de sólidos macroporosos, la condensación capilar ocurre sólo a valores de  $p/p_0$  cercanos a la unidad. El equilibrio se establece muy lentamente en este rango. Por ello, la condensación capilar en macroporos sólo puede determinarse, si acaso, con un elevado error.

Esta última isoterma se correspondería con los tipos IV o V (menos frecuente) de la clasificación BDDT, y difiere en los valores de

$p/p_0$  a que tiene lugar la condensación capilar. El tipo III de isothermas se corresponde, al igual que la II, a una adsorción en multicapa. Se diferencian en que en la de tipo II o en forma de "S", las fuerzas atractivas entre el adsorbente y el adsorbato son mayores que las fuerzas entre las moléculas de gas adsorbido, mientras que en la de tipo III las fuerzas entre las moléculas adsorbidas y el sólido son pequeñas, menores a las fuerzas entre moléculas de gas.

Esta clasificación que divide a los adsorbentes en microporosos, mesoporosos o intermedios y macroporosos fue propuesta por Dubinin [4].

#### **IV.1.1.SUPERFICIE ESPECÍFICA**

La superficie específica, como se ha indicado con anterioridad, se define como el área que ocuparía la proyección del recubrimiento de poros de un gramo de sólido adsorbente ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ), es decir, la extensión geométrica de la superficie de las paredes de los poros, por gramo de sólido adsorbente.

De los diferentes procedimientos de determinación de la superficie específica de un sólido, la adsorción física de gases es el método más satisfactorio. Las técnicas de adsorción de gases se basan en medir la cantidad de gas necesaria para formar una monocapa sobre la superficie a medir. El número de moléculas de adsorbato requeridas para ello puede ser evaluado, y puesto que el área ocupada por cada molécula es conocida (o puede ser estimada), puede calcularse la superficie del material.

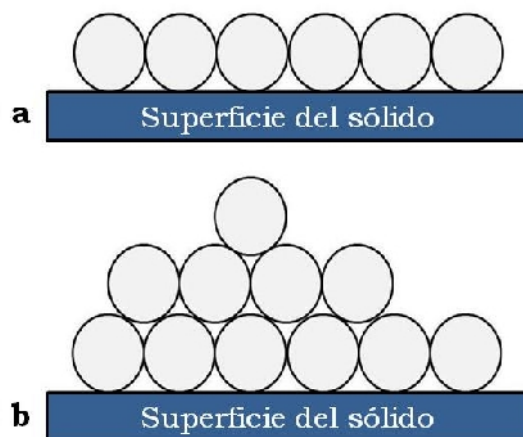
La mayor parte de las medidas de adsorción para determinar la superficie específica se realizan a bajas temperaturas (temperatura de N<sub>2</sub> líquido: - 195,8 °C), para que la cantidad de gas adsorbido químicamente sea mínimo, por el contrario, la mayoría del gas esté adsorbido físicamente, como ya se comentó antes.

Existen diversas teorías que permiten interpretar los datos experimentales obtenidos. El tratamiento de Langmuir[5] es uno de los más importantes en el campo de la adsorción. Considera que ésta es un proceso químico y que las moléculas sólo se adsorben en monocapa. Es la base de la mayoría de las ecuaciones posteriores, más generalizadas. Desarrollada a partir de consideraciones teóricas, de acuerdo a sus teorías, las colisiones de las moléculas de un gas con un sólido son casi siempre inelásticas. Relacionando la velocidad con que las moléculas chocan con la superficie y la velocidad con que la abandonan o se evaporan, Langmuir llegó a la ecuación:

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{V_m} \cdot b + \frac{p}{V_m} \quad (Ec.IV.1.1.1)$$

donde V es el volumen de gas adsorbido a la presión p, V<sub>m</sub> el volumen adsorbido cuando toda la superficie está cubierta por una monocapa, y b una constante.

A temperaturas relativamente bajas y a presiones próximas a la de saturación, el ajuste de los datos experimentales con la teoría de Langmuir es generalmente pobre, debido a que es posible la formación de multicapas, Figura IV.1.1.1. Los otros tipos de isothermas de adsorción se refieren, generalmente, a adsorción en multicapa.



**Figura IV.1.1.1.** Representación de la adsorción de las moléculas de adsorbato sobre la superficie del sólido catalítico en (a) modelo teórico de monocapa según Langmuir y (b) modelo de adsorción multicapa BET [6].

*Brunauer, Emmett y Teller*[6] intentaron desarrollar una teoría unificada de la adsorción física, conocida como isoterma BET, que permite dar una interpretación teórica a las isotermas *tipos I a V*. Se basa en que las fuerzas activas en la condensación de vapores también son responsables de la energía de enlace en la adsorción en multicapa. Relacionando la velocidad de condensación de las moléculas de un gas sobre una capa adsorbida y la velocidad de evaporación desde esa capa y sumando para un infinito número de capas (esencialmente es una generalización del tratamiento de Langmuir de adsorción en monocapa). Esta teoría supuso un gran avance en la determinación de áreas superficiales de sólidos porosos. Dichos autores llegaron a la siguiente ecuación:

$$\frac{p}{[V \cdot (p_0 - p)]} = \left[ \frac{1}{(V_m \cdot C)} \right] + \left[ \frac{(C - 1) \cdot p}{(V_m \cdot C \cdot p_0)} \right] \quad (Ec.IV.1.1.2)$$

siendo:

- $V$ , el volumen de  $N_2$  adsorbido, en condiciones normales, a la presión  $p$ ;
- $V_m$ , el volumen requerido para cubrir la superficie del adsorbente con una capa monomolecular de adsorbato;
- $p$ , la presión de equilibrio;
- $p_0$ , la presión de saturación del adsorbato líquido utilizado;
- $C$ , una constante.

La representación gráfica de  $p/[V(p_0-p)]$  frente a  $p/p_0$  conduce a una recta de cuya pendiente y ordenada en el origen se obtienen  $V_m$  y  $C$ .

La teoría BET también muestra que:

$$C = e^{\left(\frac{E_1 - E_L}{R \cdot T}\right)} \quad (Ec.IV.1.1.3)$$

donde  $E_1$  es el calor de adsorción de la primera capa,  $E_L$  el calor de licuefacción del gas adsorbente,  $R$  la constante de los gases, y  $T$  la temperatura absoluta.

Aunque la aplicabilidad de la teoría BET en la región de adsorción más alta ha sido seriamente cuestionada, el método BET, usando nitrógeno como adsorbato a la temperatura del nitrógeno líquido se ha demostrado que es muy adecuado para la determinación del área superficial total de materiales en polvo. Una crítica a este método es que, generalmente, no describe los resultados experimentales por debajo de una presión relativa de 0,05 o por encima de 0,35. Posteriormente, se han propuesto muchas modificaciones para incrementar este intervalo de aplicabilidad.

El área superficial de un sólido puede determinarse, con facilidad, una vez conocido el volumen de gas adsorbido en una película monomolecular. Aunque, en principio, aquella habría que calcularla multiplicando el área de la proyección plana de la molécula de gas adsorbida por el número de éstas que integran la monocapa (hecha la suposición de que las moléculas en la superficie del sólido se hallan en estado comparable al líquido), *Brunauer, Emmett y Teller* [6] calcularon un factor de conversión de  $V_m$  en área de la muestra ( $m^2$ ) cuando se utiliza nitrógeno como adsorbato, tomando un área de  $0,162 \text{ nm}^2$  para dicha molécula, como aparece en la expresión siguiente:

$$S_{\text{BET}} (m^2 \cdot g^{-1}) = 4,38 V_m / \text{masa (g)} \quad (\text{Ec.IV.1.1.4})$$

En relación con el cálculo de  $V_m$  puede demostrarse, matemáticamente, que en una recta como la obtenida a partir de la expresión (Ec.IV.1.1.2),  $V_m$  es el recíproco de la suma de la pendiente y la ordenada en el origen. En la práctica, el valor de éstas se obtiene gráficamente y el volumen de la capa monomolecular adsorbida se calcula a partir de las cifras así obtenidas. El valor de la constante  $C$  es del orden de 100; por ello en primera aproximación,  $(C-1)/C$  puede asimilarse a la unidad, con lo que se obtiene la expresión:

$$\frac{p}{[V \cdot (p_0 - p)]} = \left[ \frac{1}{(V_m \cdot C)} \right] + \left[ \frac{p}{(V_m \cdot p_0)} \right] \quad (\text{Ec.IV.1.1.5})$$

Así, y en el intervalo de presiones  $p-p_0$ , la pendiente de la recta es el recíproco de  $V_m$ . Ello supone una simplificación notable en los cálculos. El error cometido en estos casos es, según *Emmett* [7], inferior al 5%.

La aplicabilidad de la ecuación BET se ve restringida al caso de materiales porosos y finamente divididos. En el caso de sólidos no porosos o microporosos los valores de área superficial obtenidos no pueden considerarse verdaderos. En estos casos, se ha propuesto un método basado en el empleo de las isothermas de adsorción estándar, obtenidas con sólidos de referencia no porosos. Este procedimiento permite calcular, en los casos favorables, el área superficial total,  $S_t$  (para los sólidos mesoporosos, macroporosos y no porosos) y la superficie externa,  $S_{ext}$ , y microporosa,  $S_{\mu p}$ , para sólidos microporosos. El método propuesto por Lippens y de Boer[8,9], se basa en la comparación de las isothermas de adsorción de nitrógeno obtenida para un sólido poroso y una isoterma estándar, en forma reducida, correspondiente a un sólido de referencia no poroso. Representando el volumen de nitrógeno adsorbido  $V$ , a una presión relativa  $p/p_0$ , en función del parámetro  $t$  (dado por la curva  $t$ ) se obtiene una valiosa información acerca de la estructura porosa del adsorbente. Además, la representación  $V$  vs.  $t$ , a bajas presiones relativas, es una línea recta, de cuya pendiente se obtiene el área superficial,  $S_t$ ,

$$t = \left( \frac{V}{V_m} \right) \cdot \delta = f\left( \frac{p}{p_0} \right) \quad (Ec.IV.1.1.6)$$

siendo:

$$S_t = 15.47 V/t \text{ (para } N_2 \text{)}, \quad (Ec.IV.1.1.7)$$

$t$  el grosor estadístico de la capa de adsorción y  $\delta$  el grosor de una monocapa (Å).



### IV.1.2. VOLUMEN DE PORO

La extensión de la adsorción no viene determinada sólo por la superficie específica ya que igualmente importante, y especialmente para catalizadores no metálicos, es la estructura porosa que, aunque contribuye al área superficial total, puede ser considerada como un factor relativamente independiente.

Así, el volumen de poro es de suma importancia y su determinación puede llevarse a cabo mediante diversos procedimientos, entre los que destacan las permeametrías de mercurio y helio [10,11] o los basados en el análisis de las isothermas de adsorción de gases [5,6,8].

En el caso de los procedimientos basados en medidas de adsorción, empleados en esta Memoria, el volumen total de poro se calcula a partir del análisis de las isothermas de adsorción de gases, determinando el volumen de gas adsorbido a su presión de saturación, es decir, a valores de  $p/p_0$  cercanos a la unidad. En este punto, a menos que los poros sean bastantegrandes, el volumen de los poros está lleno con gas adsorbido. Si la cantidad de gas adsorbido en la superficie externa es pequeña comparada con la cantidad total adsorbida, que es lo más frecuente en el caso de los catalizadores con alta superficie específica, el volumen de poro es, esencialmente, igual al volumen de gas adsorbido. Este parámetro se puede calcular a partir del volumen de gas adsorbido por gramo de adsorbente, a la presión de saturación, mediante la ecuación:

$$V_p = \frac{V_{ads} \cdot M}{M_v \cdot \rho_A} \text{ (Ec.IV.1.2.1)}$$

siendo:

- $V_p$ , volumen de poro por gramo de adsorbente;  
 $V_{ads}$ , volumen de gas adsorbido, por gramo de adsorbente, en el punto de saturación de la isoterma;  
 $M$ , peso molecular del gas;  
 $M_v$ , volumen molecular del gas;  
 $\rho_A$ , densidad de la fase adsorbida [suele tomarse la del adsorbato líquido, a la misma temperatura,  $0,808 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  para el  $N_2$ , según la teoría de *Brunauer, Emmett y Teller* (BET)].

Por otro lado, si existen microporos, es importante conocer su volumen. Aunque puede determinarse por el método t, también ha sido muy empleado el método de Dubinin-Raduschkewitsch[4,12-14]. Sobre la base de la teoría del potencial de Polanyi, Dubinin y col. desarrollaron una teoría de adsorción de gases en microporos. El resultado es una ecuación que representa el curso de la isoterma de adsorción en el intervalo  $1 \cdot 10^{-5} < p/p_0 < 0.2$ :

$$\log X_a = \log \left( \frac{W_0}{V} \right) - B' \cdot T^2 \cdot \left( \log \frac{p}{p_0} \right)^2 \quad (\text{Ec.IV.1.2.2})$$

donde:  $X_a$  es la cantidad de gas adsorbido ( $\text{mol g}^{-1}$ ),  $W_0$  es el volumen de poros ( $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $V$  es el volumen molar del adsorbato líquido ( $\text{mL mol}^{-1}$ ) y  $B'$  una constante.

Una representación de  $\log X_a$  frente a  $(\log p/p_0)^2$  da una línea recta de cuya ordenada en el origen se obtiene  $W_0/V$ . Por debajo del punto de ebullición del adsorbato,  $V$  es igual al volumen molar del líquido, en primera aproximación. Para mayores temperaturas, Dubinin y col. describieron un método para el cálculo del volumen molar [4]. Así, puede

calcularse  $W_0$ , que corresponde al volumen de microporos del adsorbente.

#### IV.1.3. FORMA, DISTRIBUCIÓN Y TAMAÑO DE PORO

Estas características son fundamentales ya que de ellas dependen los fenómenos de difusión que hacen que las moléculas de los reaccionantes accedan a los denominados “centros activos” del sólido poroso, cuando éste actúa como catalizador de un determinado proceso. Asimismo, estas características son las responsables de la difusión de los productos.

Para determinar estos parámetros, se pueden aplicar dos métodos: la fisisorción de un gas, aplicable a poros con un diámetro menor de 600 Å, y la porosimetría de mercurio [12], siempre y cuando los poros sean mayores de 35 Å. La verdadera estructura de los poros presenta una gran complejidad y, así, se ha realizado un gran número de interpretaciones en términos de forma de poro y ciclo de histéresis.

Según las recomendaciones de la *IUPAC*, los poros se clasifican en macroporos(>500 Å), mesoporos(20-500Å) y microporos(<20Å). A menudo, el límite entre microporos y mesoporos es arbitrario.

Análogamente al volumen de poro, estos parámetros se pueden obtener a partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno. El cálculo del tamaño de poro y de la distribución de los mismos se calcula a partir de la región de histéresis en la isoterma mediante la

ecuación de Kelvin [3,12], basada en fenómenos de condensación capilar:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{-2 \cdot \sigma \cdot V_M \cdot \cos \theta}{r_K \cdot R \cdot T} \quad (Ec.IV.1.3.1)$$

siendo:

- $\sigma$ , la tensión superficial del adsorbato líquido;
- $V_M$ , el volumen molar del adsorbato líquido;
- $\theta$ , el ángulo de contacto entre el líquido y la superficie;
- $r_K$ , el radio de curvatura o radio de Kelvin (positivo para una superficie cóncava);
- $R$ , constante de los gases ideales;
- $T$ , temperatura absoluta.

Cuando quiere obtenerse la distribución del tamaño de poros, suele emplearse la rama de desorción de la isoterma, puesto que, en la mayoría de los casos, el equilibrio termodinámico es más completo en esta rama.

Cuando la distribución del tamaño de poro que posee un sólido no es muy amplia (y se asume que todos los poros son cilíndricos), presenta gran utilidad el concepto de radio medio de poro,  $r_p$ , donde toda la superficie se atribuye a las paredes de los poros y se puede definir como:

$$r_p = \frac{2 \cdot V_p}{S_{BET}} \quad (Ec.IV.1.3.2)$$

siendo:

$V_p$ , el volumen de poro por gramo de sólido adsorbente;

$S_{BET}$ , la superficie específica ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ).

Según esta ecuación, cabría esperar valores bajos, debidos a irregularidades en las paredes de los poros pero, por otro lado, daría valores altos debidos a interacciones con otros poros. En la práctica estos efectos se compensan y los datos obtenidos con esta ecuación están de acuerdo con los obtenidos por otros métodos.

La determinación de la forma de poro es un problema más complejo, debido a que la mayoría de los sólidos no presentan estructuras porosas simples y homogéneas. La elección de un modelo de poro correcto depende de cómo se pueden ajustar los datos experimentales de adsorción a una estructura porosa de una configuración geométrica determinada, de tal forma que la superficie y el volumen de poro se describan adecuadamente. Ya que el tratamiento cuantitativo del sistema exige fijar de antemano la estructura principal, se han desarrollado diferentes tipos de estructuras que se pueden resumir en tres tipos principalmente: cilíndricos (“ink-bottle”), en forma de cuello de botella (“bottleneck”) y platos paralelos (“slit-shaped”). La elección del sistema poroso se puede efectuar basándose en dos posibles criterios:

**I)** De acuerdo a los criterios de *Lippens, Linsen y de Boer*[7,15], utilizando el análisis detallado de las isotermas de adsorción-desorción:

a) Poros cilíndricos o “ink-bottle”, que cumplen:

$$S_{CUM}^{ads} = S_{BET} \quad S_{CUM}^{ads} > S_{BET}$$

b) Poros “slit-shaped”, que cumplen:

$$S_{\text{CUM}}^{\text{des}} = S_{\text{BET}} \quad S_{\text{CUM}}^{\text{des}} > S_{\text{BET}}$$

Los símbolos  $S_{\text{BET}}$ ,  $S_{\text{CUM}}^{\text{ads}}$  y  $S_{\text{CUM}}^{\text{des}}$  indican, respectivamente, la superficie obtenida por el método BET y las superficies acumuladas por adsorción y desorción que resultan de la aplicación del modelo de poro a las isothermas correspondientes.

**II)** De acuerdo con el criterio de *Barrer y col.* [16], nacido del análisis detallado del ciclo de histéresis de las isothermas de adsorción-desorción.

Tanto *Lippens y col.* [15] como *Barrer y col.* [16], independientemente, pretenden obtener por diferentes procedimientos una imagen de los poros presentes en el sólido. Suponen que la diferencia en la forma de los ciclos de histéresis viene determinada por la forma de los poros. Así, *de Boer* [17] realiza una clasificación de los ciclos en cinco tipos, de los cuales tres, A, B y E, son los más importantes, tal y como se muestra en la Figura IV.1.3.1., donde aparece también la clasificación IUPAC (ciclos de histéresis  $H_1$ ,  $H_2$ ,  $H_3$  y  $H_4$ ).

Tipo A (o  $H_1$ ): corresponde a poros cilíndricos abiertos por ambos extremos, con una sección que varía muy poco a lo largo de la longitud del tubo. Este tipo de histéresis es muy frecuente. Se asocia con materiales porosos formados por aglomerados de partículas más o menos esféricas que guardan cierto orden, es decir, aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes. En capilares cilíndricos, la condensación capilar ocurre a presiones relativas mayores que la evaporación capilar,

lo que motiva la aparición del ciclo de histéresis. Si un sólido poroso contiene capilares cilíndricos de este tipo, y sus radios se encuentran dentro de un margen estrecho de tamaños, la isoterma debería corresponder a este tipo A (o  $H_1$ , según la clasificación de la IUPAC).

Tipo B (o  $H_3$ ): corresponde a poros en forma de platos paralelos, es decir, aquellos que se forman por la superposición de láminas cristalinas paralelas entre sí. Aparece en agregados de partículas con forma de platos, dando poros “slit-shaped”. La tipo  $H_4$ , es parecida a la  $H_3$ , pero en este caso se asocia a “slit-shaped” estrechos.

Boer señaló que no puede formarse un menisco entre dos platos paralelos que no se mantengan juntos rígidamente, hasta que la presión de vapor alcance su valor de saturación; la isoterma de adsorción debería, por tanto, seguir la curva estándar para un sólido no poroso del mismo material y área. A lo largo de la rama de desorción de la isoterma un menisco cilíndrico está todavía presente y la separación de los platos  $\tau$  para una presión relativa puede ser evaluada mediante la ecuación:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{-2 \cdot \gamma \cdot V_M}{\tau \cdot R \cdot T} \quad (\text{Ec. IV.1.3.3})$$

obtenida mediante una generalización de la ecuación de Kelvin (Ec. IV.1.3.1.). Puesto que los platos se acercarán gradualmente a medida que el líquido se evapora, el valor de  $\tau$  y, por consiguiente, el valor de  $p/p_0$  disminuirán paulatinamente; pero si la separación no puede descender por debajo de un cierto valor mínimo,  $\tau_{\min}$  (p. ej., debido al modo de empaquetamiento o a la presencia de pequeñas minipartículas), la isoterma de desorción mostrará un tramo casi vertical a una presión relativa correspondiente a  $\tau_{\min}$ . Esta isoterma corresponde al tipo B (o  $H_3$ ).

Lippens[18] sugirió que si los platos no pueden moverse, de modo que el espacio entre ellos sea fijo, la adsorción en multicapa procederá de acuerdo a la curva estándar, pero sólo hasta una presión relativa limitada, determinada por el espacio entre los platos. A la isoterma resultante le designó como del tipo B', y representa una modificación del tipo B, y es, de hecho, muy similar en apariencia a la de tipo E.

Tipo C: corresponde a una mezcla de poros estrechos y en forma de prisma triangular abiertos por ambos lados. Es muy poco frecuente.

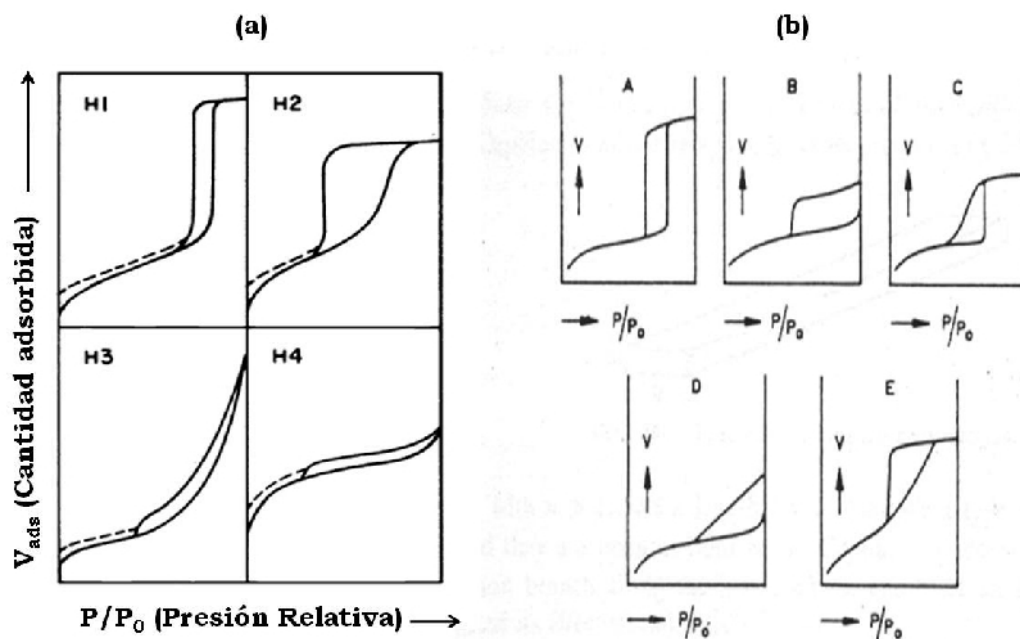
Tipo D: deriva del anterior y corresponde a los mismos poros pero con cuello más estrecho y abiertos por un lado o por los dos. Como el anterior es muy poco frecuente.

Tipo E (o  $H_2$ ): este se encuentra muy a menudo; indica la presencia de poros en forma de cuello de botella. Es característico de los sólidos formados por aglomerados de pequeñas partículas esféricas. Se asocia a materiales en los que la distribución y tamaño de poro no son homogéneos.

De acuerdo con de Boer (16), el muy común ciclo de histéresis de tipo E (o H), puede ser producido por poros tubulares que contienen constricciones estrechas o poros cerrados del tipo de cuello de botella, como se ha dicho antes. Tales poros, deberían llenarse cuando la presión, calculada por la ecuación de Kelvin (Ec.IV.1.3.1.), alcanza el valor correspondiente al radio del extremo abierto del poro  $r_n$ . Si continua llenándose, el menisco se irá incrementando gradualmente de radio y la presión aumentará. Cuando la presión caiga al valor correspondiente a  $r_n$ , los poros deberían vaciarse inmediatamente. La rama de desorción es, por lo tanto, mucho más empinada que la rama de adsorción. De acuerdo con esto, la rama de adsorción corresponde al



equilibrio y debería ser usada en los cálculos de distribución del tamaño de poro. Este modelo representa un desarrollo del modelo de cuello de botella simple.



**Figura IV.1.3.2.** Clasificación de los ciclos de histéresis según la IUPAC (a) y según de Boer (b) [17].

La teoría de BET, que continúa en la actualidad con plena vigencia, ha sido objeto de análisis y estudio desde muy diferentes puntos de vista, como la influencia de las denominadas "interacciones laterales" [19], o el efecto de la heterogeneidad geométrica de la superficie, sobre la adsorción [20]. Sin embargo, continúa aplicándose de forma prácticamente universal.



## IV.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

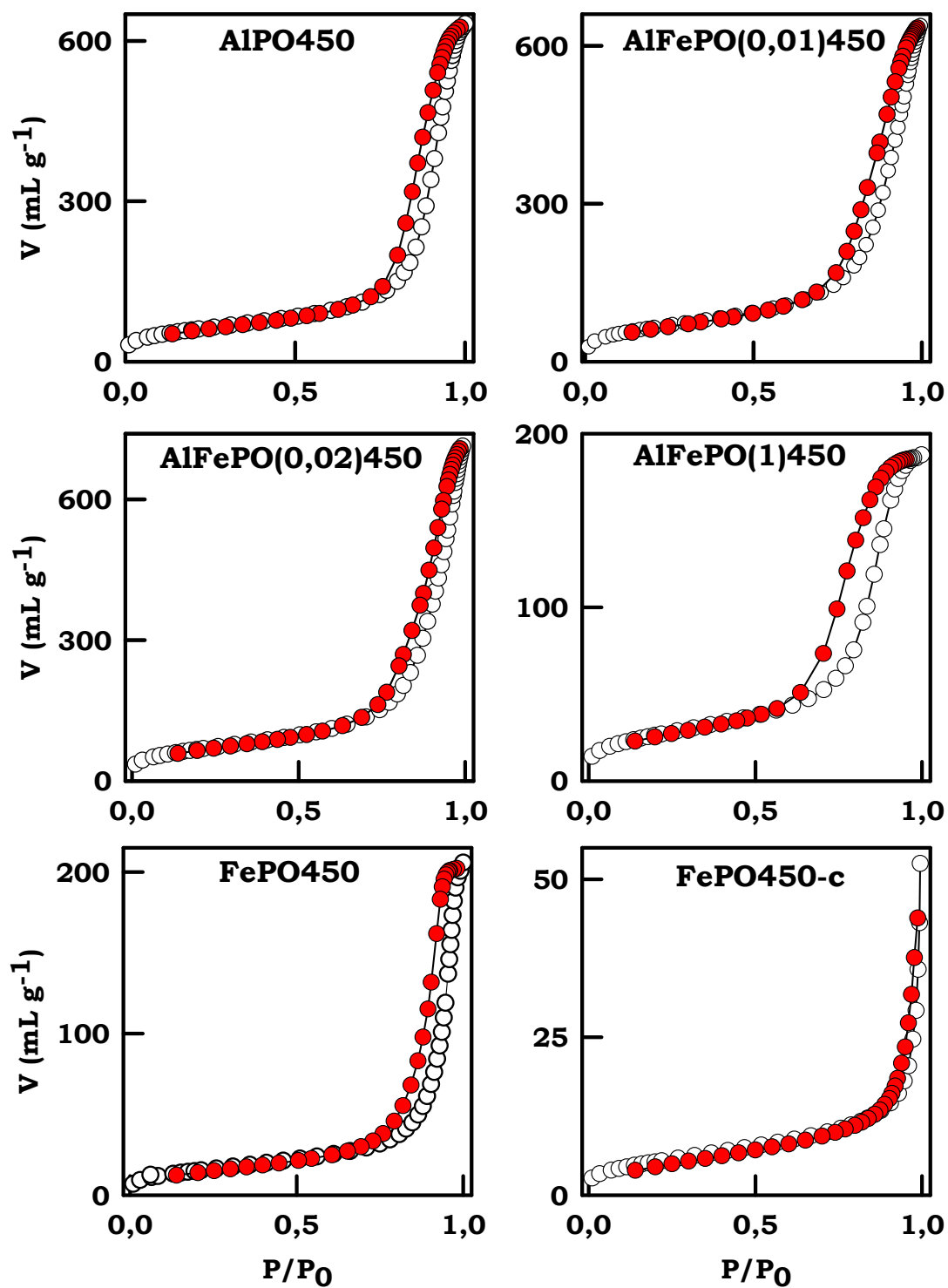
Las propiedades texturales de los sólidos se han determinado a partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, a la temperatura del nitrógeno líquido ( $-196^{\circ}\text{C}$ ), utilizando para ello un sistema analizador automático Micromeritics ASAP 2000. Previamente al análisis, se pesan 0,20-0,30 g de muestra, las cuales posteriormente fueron desgasificadas a 0,1 Pa y una temperatura de  $50^{\circ}\text{C}$  durante al menos 12 horas. Tanto el nitrógeno como el helio, utilizado para la medida del espacio muerto, son de alta pureza ( $>99,995\%$ ). La distribución del tamaño de poro se ha calculado utilizando el método de *Barrett, Joyner y Halenda* (BJH), asumiendo un modelo de poro cilíndrico [21]. Las superficies BET fueron calculadas en el intervalo de  $0,05 < p/p_0 < 0,30$ , suponiendo que la molécula de nitrógeno ocupa un área de  $16,2 \text{ \AA}^2$ .



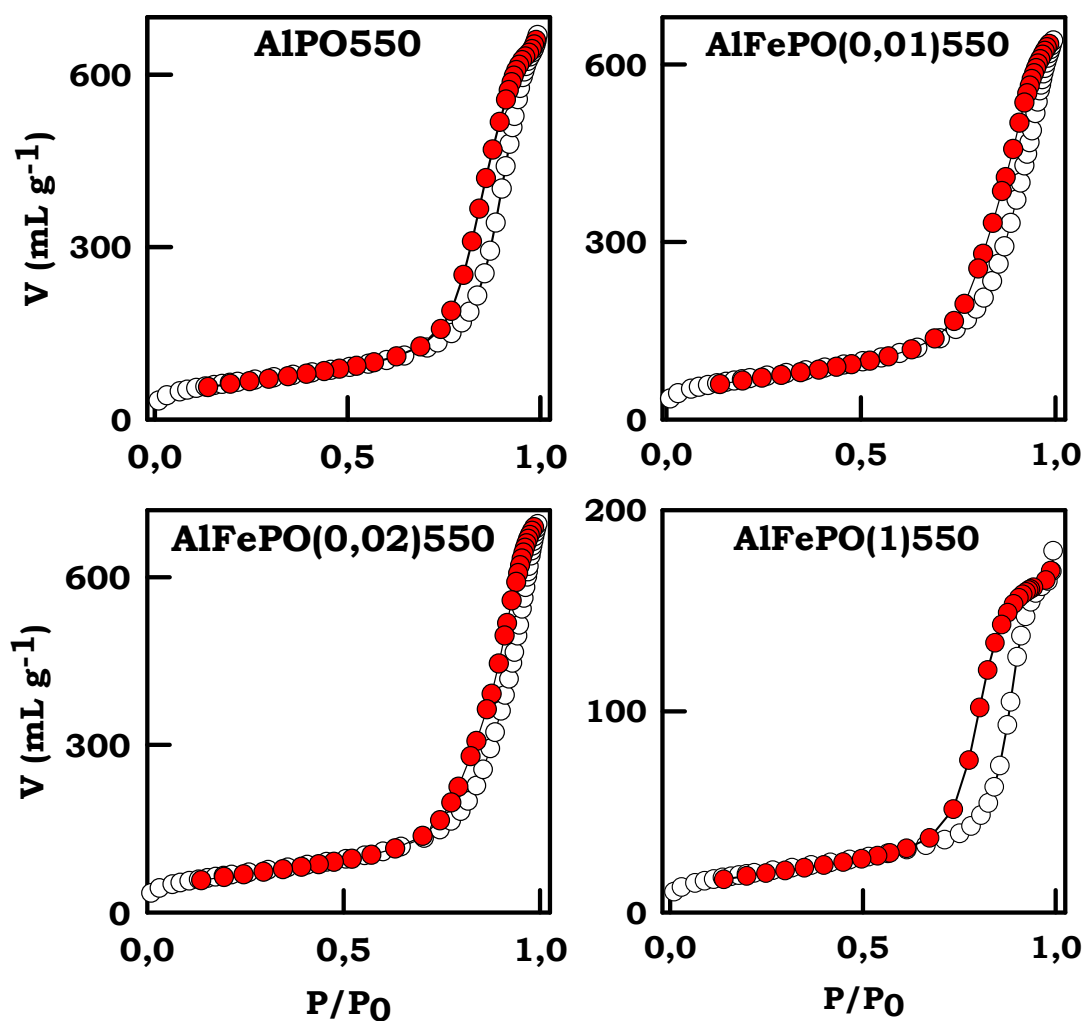
### **IV.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN**

Las isothermas obtenidas para los diferentes sólidos sintetizados se encuentran en las Figuras IV.3.1 a IV.3.4, mientras que en la Tabla IV.3.1 se recogen las propiedades texturales de todos los sólidos.

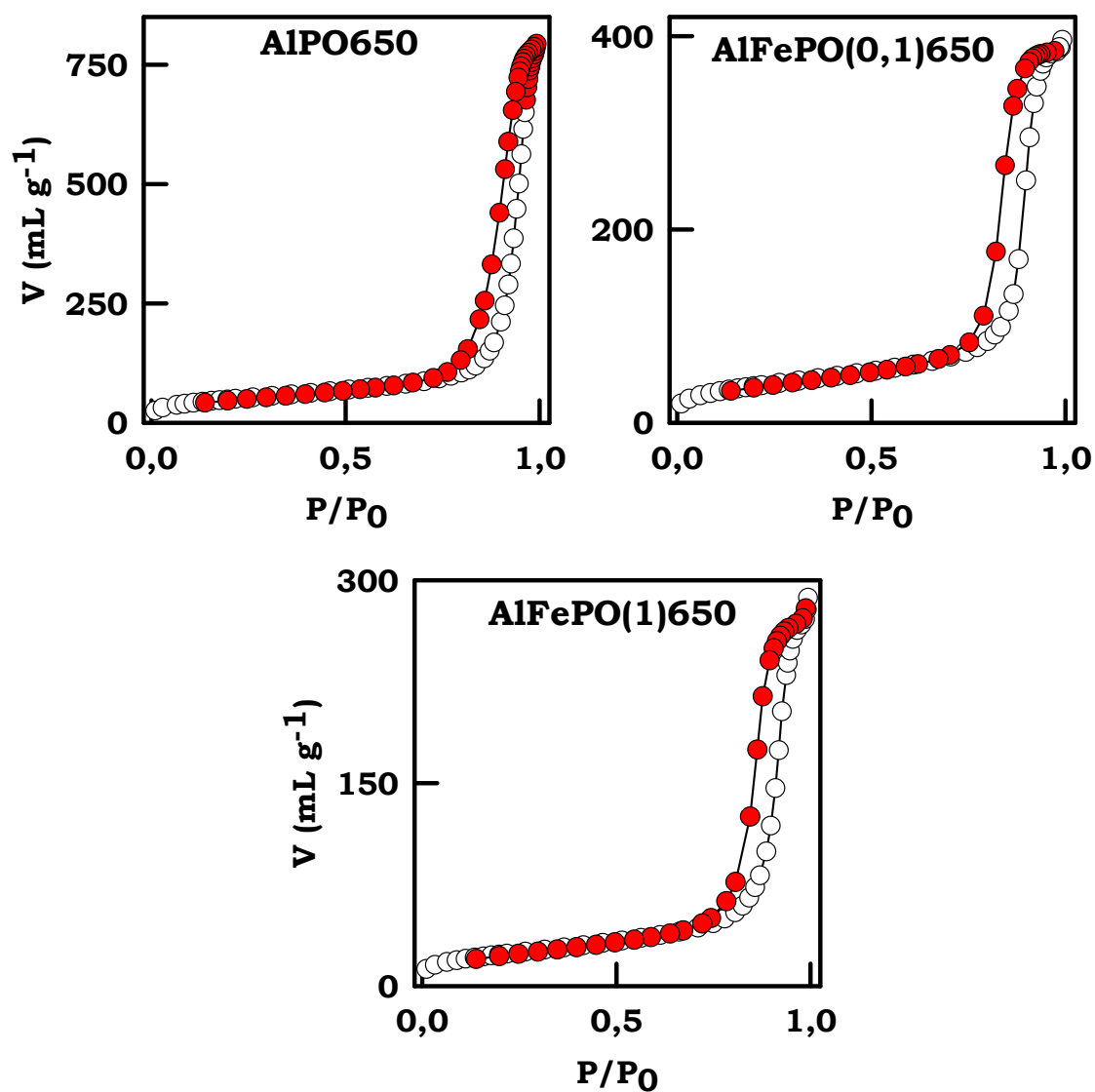
En la Figura IV.3.1 se recogen la evolución y forma de las isothermas de adsorción-desorción de los sistemas catalíticos coprecipitados calcinados a 450°C; en la Figura IV.3.2 las isothermas de adsorción-desorción de los sistemas catalíticos coprecipitados calcinados a 550°C; en la Figura IV.3.3 las isothermas de adsorción-desorción de los sistemas catalíticos coprecipitados calcinados a 650°C; y en la Figura IV.3.4 las isothermas de adsorción-desorción de los sistemas catalíticos impregnados calcinados a 450 °C y 550.



**Figura IV.3.1.** Isothermas de adsorción (-o-) -desorción (-●-) de los catalizadores coprecipitados calcinados a 450 °C y FePO450-c.

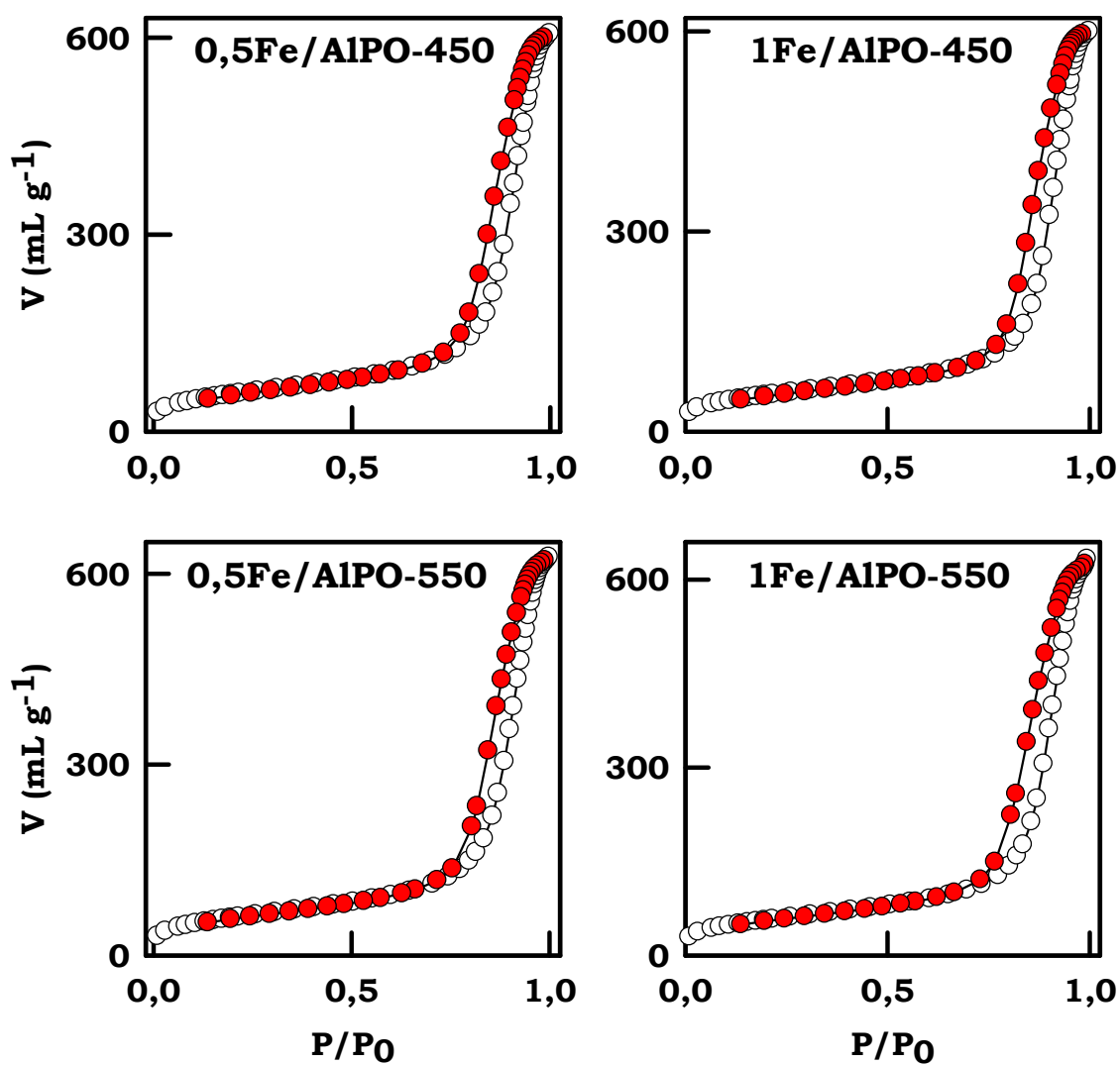


**Figura IV.3.2.** Isothermas de adsorción (-o-) -desorción (-●-) de los sistemas coprecipitados calcinados a 550 °C.



**Figura IV.3.3.** Isothermas de adsorción (-o-) -desorción (-●-) de los sistemas coprecipitados calcinados a 650 °C.





**Figura IV.3.4.** Isothermas de adsorción (-o-) -desorción (-•-) de los sistemas impregnados calcinados a 450 y 550 °C.

- Isotermas de adsorción-desorción:

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los sólidos estudiados no presentan gran dispersión, de acuerdo a la clasificación de *Brunauer, Deming, Deming y Teller* (BDDT) [2] y los distintos ciclos de histéresis, según la clasificación de *deBoer* [17], vistos anteriormente. Así, tanto los sistemas de referencia AlPO450, AlPO550, AlPO650 y FePO450, como los sistemas mixtos coprecipitados AlFePO(0,5-1)T y los sistemas mixtos impregnados 0,5-1Fe/AlPO-T presentan el mismo tipo de isoterma, tipo IV, de la clasificación BDDT, propias de los sólidos mesoporosos, con un ciclo de histéresis *tipo A* (o  $H_1$ , según IUPAC) de la clasificación de *deBoer*, que se corresponde con la presencia de mesoporos en los sólidos. Como se indicó anteriormente, la principal característica de este tipo de isoterma es que se observa un ciclo de histéresis, que está asociado a la condensación capilar en los mesoporos del sólido. Este tipo de isoterma, se asocia con materiales porosos formados por aglomerados de partículas más o menos esféricas que guardan cierto orden, es decir, aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes, que se confirmará con las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Como se comentó anteriormente, la forma de las isotermas obtenidas y el ciclo de histéresis *tipo A* (o  $H_1$ ) que presentan, sugiere que los sólidos poseen poros cilíndricos abiertos en sus extremos. En dicho tipo de poro, por su simetría, durante la fase de adsorción del adsorbato, la condensación se producirá a una presión relativa mayor que a la que se produce la evaporación del adsorbato condensado en el interior del poro durante la etapa de desorción, y en consecuencia se formará el ciclo de histéresis. Cuanto más pequeño sea el radio interno del poro, menor será la presión a la que evaporará el adsorbato del

porodurante la fase de desorción, y por lo tanto, el ciclo de histéresis será más ancho. Este modelo para explicar el fenómeno de histéresis fue propuesto por primera vez por *Cohan*[23]. En base a esto, se puede observar que presentan un ciclo de histéresis más ancho aquellos sistemas que presentan una mayor disminución del valor de volumen de poro ( $V_p$ ) y diámetro medio de poro ( $\bar{d}_p$ ), en relación a su sistema de referencia correspondiente. Así, según se observa en los datos de propiedades texturales recogidos en la Tabla IV.3.1, estos sistemas son AlFePO(0,1)650, AlFePO(1)450, AlFePO(1)550 y AlFePO(1)650.

Por otra parte, la isoterma de adsorción-desorción del sistema FePO450-c (Figura IV.3.1.) corresponde también al tipo IV de la clasificación BDDT [2], con un ciclo de histéresis bien definido perteneciente al tipo A (o  $H_1$ ) de la clasificación de deBoer [17], que al igual que en los otros sistemas indicaría la presencia de mesoporos en el sólido. No obstante, la isoterma de este sólido comercial calcinado a 450°C, presenta una anchura o separación entre las ramas de adsorción y desorción menor que en el resto de los sistemas, asemejándose a una isoterma reversible del tipo II, sin ciclo de histéresis, es decir, mostrando un comportamiento propio de sólidos adsorbentes no porosos. Así pues, según los datos de propiedades texturales recogidos en la Tabla IV.3.1, se observa que este sólido presenta los menores valores de  $S_{BET}$ ,  $V_p$  y  $\bar{d}_p$  de todos los sistemas.

#### ● Propiedades Texturales:

Los valores de la superficie BET ( $S_{BET}$ ), volumen ( $V_p$ ) y diámetro medio de poro ( $\bar{d}_p$ ) de todos los sistemas obtenidos para la presente Memoria, así como el porcentaje relativo de mesoporos (20-500 Å) y microporos (< 20 Å) se muestran en la Tabla IV.3.1. De acuerdo con estos valores, se observa que, para pequeñas cantidades de hierro o

contenidos bajos en hierro, apenas se afectan las propiedades texturales del fosfato de aluminio, con independencia tanto del método de preparación como del tratamiento térmico al que han sido sometidos los sistemas mixtos. Conforme se incrementan la cantidad de hierro y la temperatura de calcinación, los valores de las propiedades texturales decrecen sensiblemente. Así, los valores de  $S_{\text{BET}}$  y  $V_p$  para el sistema  $\text{AlFePO}(1)650$  fueron mucho más bajos que para el sistema  $\text{AlFePO}(0,1)650$ , pero el fosfato de aluminio calcinado a  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  mostró los valores más altos ( $S_{\text{BET}} = 178\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $V_p = 1,17\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $\bar{d}_p = 261\text{ \AA}$ ) de estos tres sistemas. Sin embargo, todos los sistemas binarios muestran unos valores de área superficial y volumen de poro notablemente más altos (y menores valores de diámetro de poro) que el fosfato de hierro sintético. Previamente, nuestro grupo de investigación obtuvo resultados análogos en fosfatos de vanadio y aluminio [22]. La tendencia de las propiedades texturales aparece representada gráficamente en las Figuras IV.3.5, IV.3.6, IV.3.7y IV.3.8.

**Tabla IV.3.1.-**Propiedades texturales de los sistemas catalíticos.

Sólido	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$V_p$ ( $\text{mL g}^{-1}$ )	$\bar{d}_p$ ( $\text{\AA}$ )	(% )	
				mesoporos	microporos
AlFePO(0,01)450	242	0,95	158	-	-
AlFePO(0,01)550	241	0,93	154	89,36	10,64
AlFePO(0,02)450	248	1,04	168	-	-
AlFePO(0,02)550	243	1,01	168	-	-
AlFePO(0,1)650	138	0,60	174	-	-
AlFePO(1)450	97	0,29	120	89,21	10,79
AlFePO(1)550	70	0,26	150	-	-
AlFePO(1)650	85	0,42	198	86,83	13,17
0,5Fe/AlPO-450	209	0,93	177	97,89	2,11
0,5Fe/AlPO-550	218	0,95	175	-	-
1Fe/AlPO-450	219	0,99	181	-	-
1Fe/AlPO-550	208	0,96	184	85,10	14,90
AlPO450	218	0,96	177	-	-
AlPO550	221	0,96	174	-	-
AlPO650	179	1,17	261	83,80	16,20
FePO450	56	0,31	223	-	-
FePO450-c	20	0,05	113	-	-

Así pues, en cuanto al área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ) los resultados ponen de manifiesto que la incorporación de hierro influye poco sobre dicha propiedad textural, a bajos contenidos de hierro, ya que esta propiedad apenas varía respecto al fosfato de aluminio de referencia en los sistemas mixtos de menor contenido en hierro (relación molar teórica

Fe/Al=0,01-0,02), tanto para los sólidos coprecipitados como para los impregnados con independencia de la temperatura de calcinación, aumentando al aumentar el contenido en hierro en porcentajes que no superan, en ninguno de los casos el 14% en los sistemas coprecipitados, mientras que en los sistemas impregnados, las variaciones (aumentos o disminuciones) de las  $S_{BET}$  respecto al fosfato de aluminio de referencia son aún menores, no superando en ningún caso el 6%.

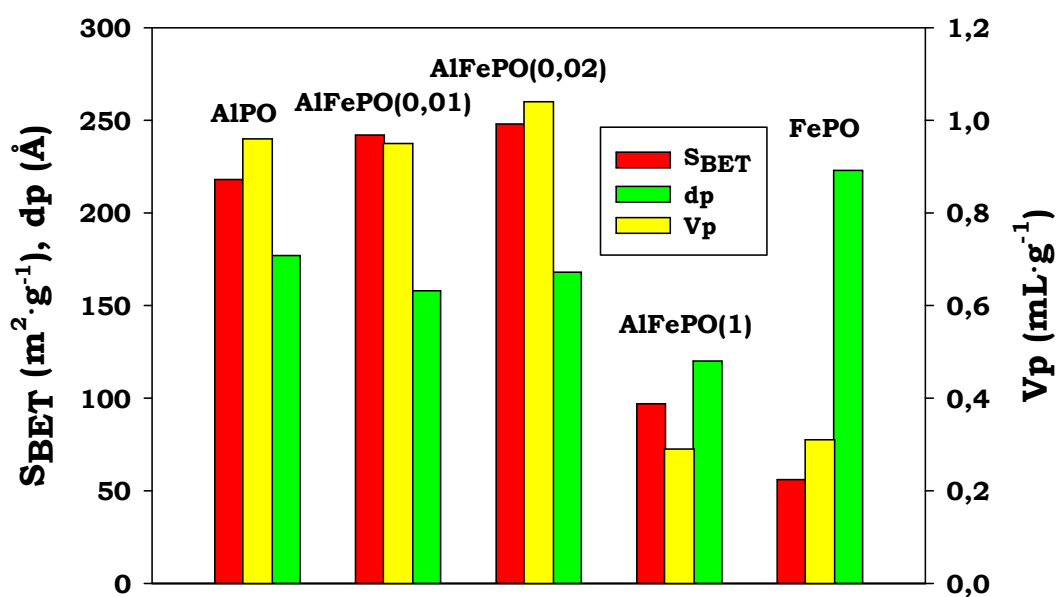
Para los sistemas de mayor contenido en hierro (relación molar teórica Fe/Al=0,1-1), se produce un descenso del área superficial muy drástico, de entre un 52,2-68,3 %, llegando a descender un 74,3 % en el FePO450 respecto al AlPO450.

Respecto al volumen de poro ( $V_p$ ), las variaciones de esta propiedad textural siguen una tendencia similar a la  $S_{BET}$ . Así, se observan variaciones que en ningún caso superan el 9% respecto a los fosfatos de referencia, con independencia del tratamiento térmico y el método de síntesis. Al igual que sucedía para la  $S_{BET}$ , las variaciones del  $V_p$  de los sistemas impregnados, son aún menores que en los catalizadores coprecipitados, pues no superan el 4% en todos los casos. Para los sistemas de mayor contenido en hierro, se produce una drástica disminución de los valores de  $V_p$ , que van desde un 48,7% del sistema AlFePO(0,1)650 hasta un 68,3% para el AlFePO(1)550, siendo del 67,7% en el FePO450.

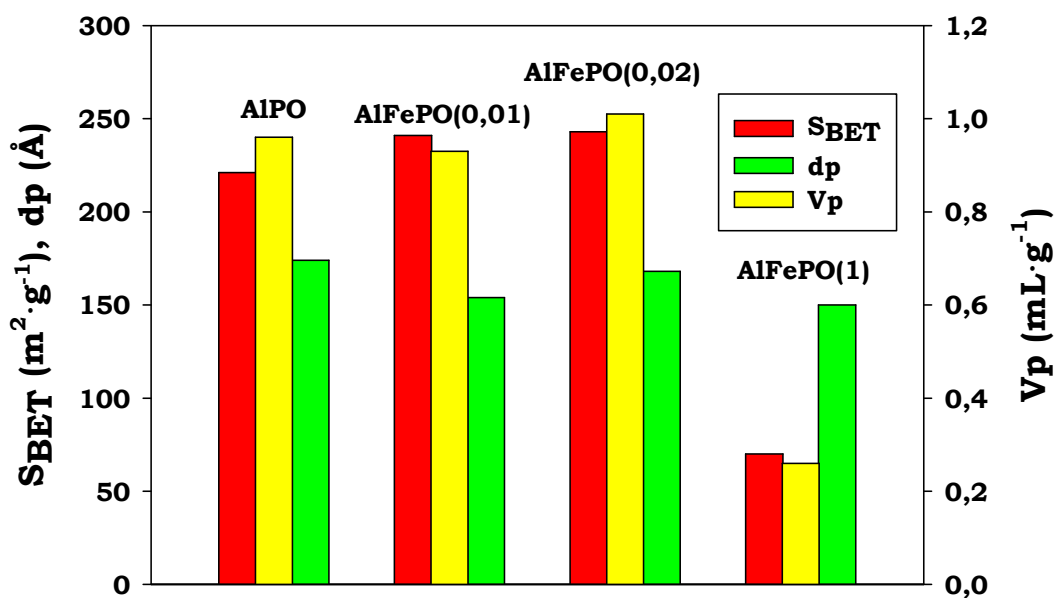
Por otra parte, en referencia al diámetro medio de poro ( $\bar{d}_p$ ), disminuye en todos los casos respecto a los fosfatos de referencia, con descensos que no superan el 12% en los sistemas coprecipitados y el 6% en los impregnados para los sistemas de menor contenido en hierro. Para los sistemas mixtos de mayor contenido en hierro, las

disminuciones son mayores, oscilando entre 13,8 % del  $\text{AlFePO}(1)550$  y el 33,3% del  $\text{AlFePO}(0,1)650$ . Por su parte, el sistema  $\text{FePO}450$  presenta un aumento del 26% en el valor de diámetro medio de poro respecto al  $\text{AlPO}450$ .

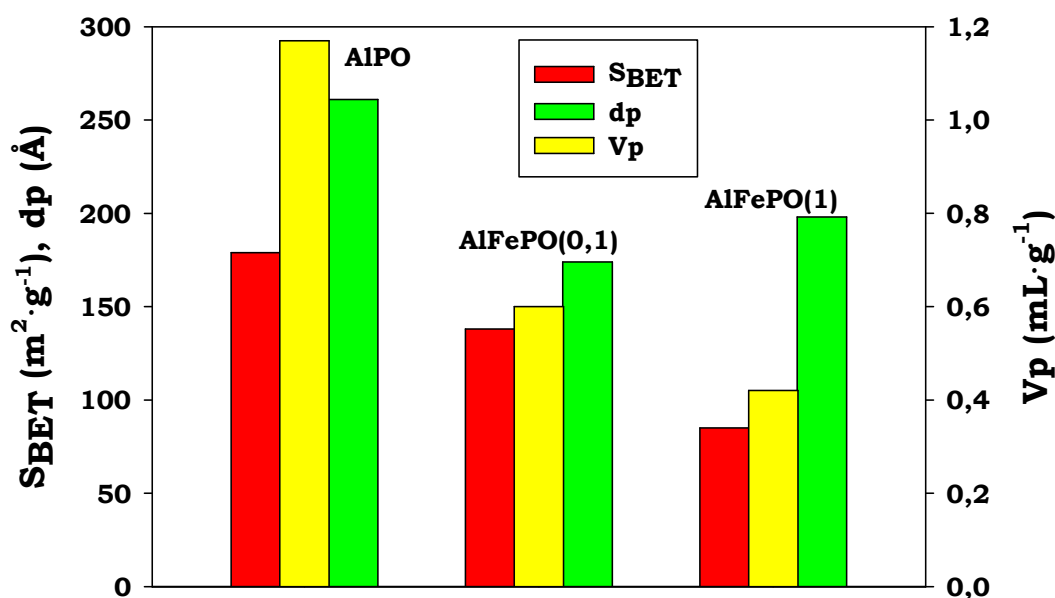
Los valores de  $V_p$  y  $\bar{d}_p$  obtenidos para los sólidos, están de acuerdo con la pérdida de porosidad que tiene lugar al calcinar y al aumentar la cantidad de Fe en el medio de reacción.



**Figura IV.3.5.** Tendencia de algunas de las propiedades texturales de los sistemas coprecipitados calcinados a 450 °C.

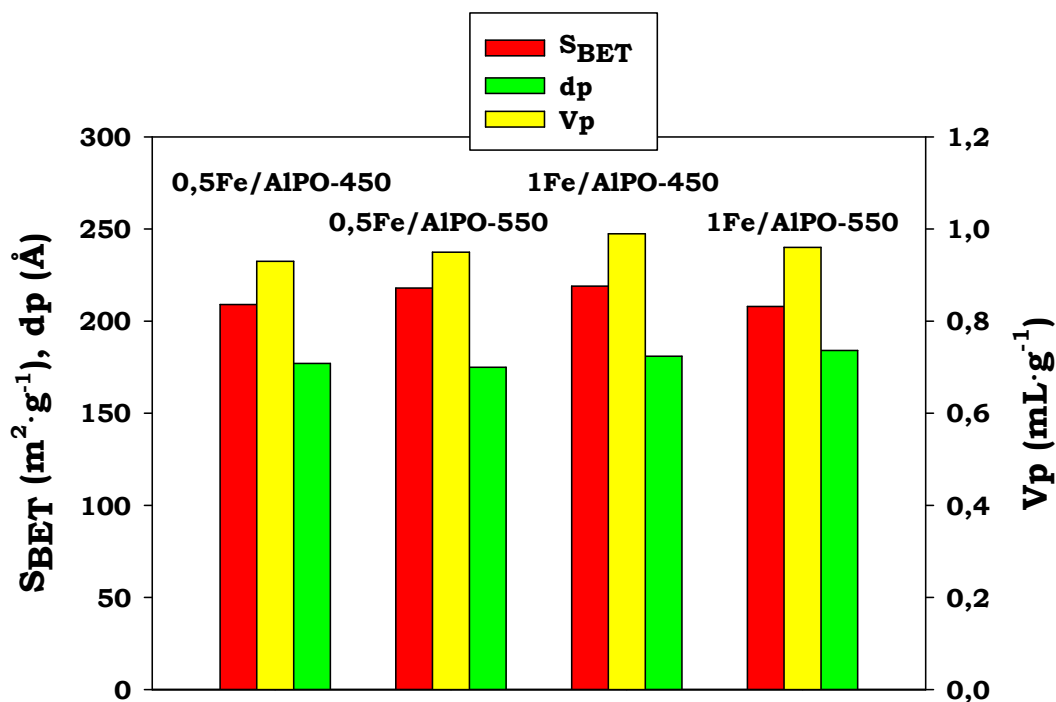


**Figura IV.3.6.** Tendencia de algunas de las propiedades texturales de los sistemas coprecipitados calcinados a 550 °C.



**Figura IV.3.7.** Tendencia de algunas de las propiedades texturales de los sistemas coprecipitados calcinados a 650 °C.



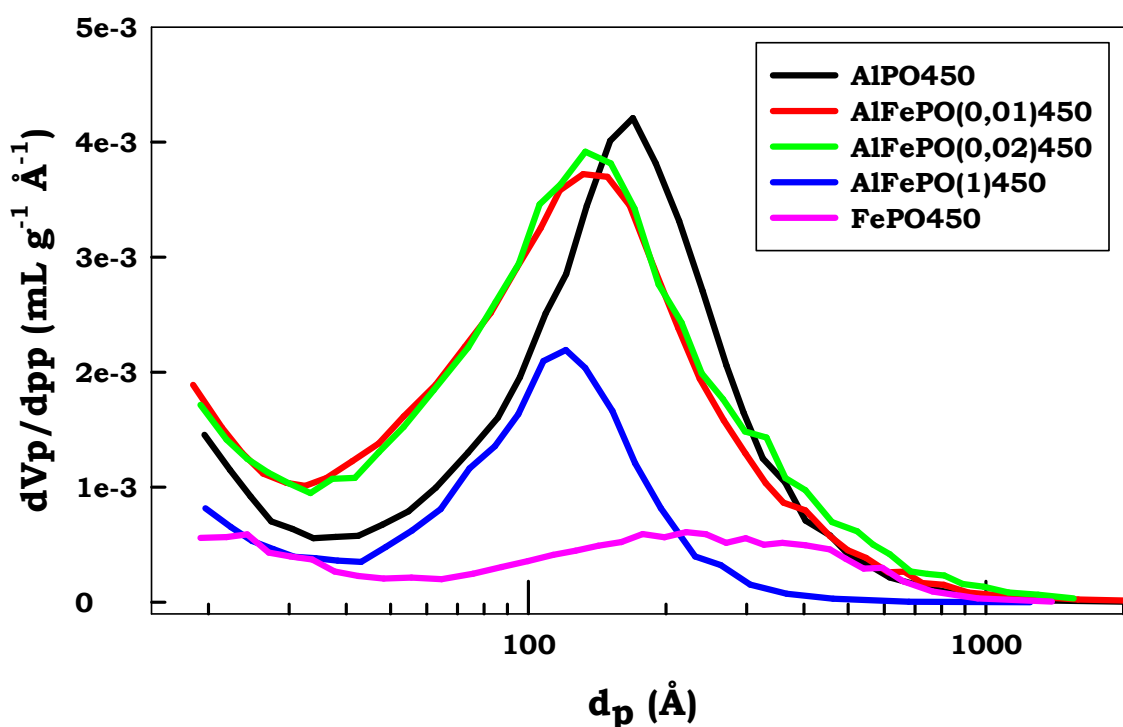


**Figura IV.3.8.** Tendencia de algunas de las propiedades texturales de los sistemas impregnados calcinados a 450 y 550 °C.

Los cambios en las propiedades texturales, citados anteriormente, de los sistemas mixtos respecto a sus sistemas de referencia, se observan también en las gráficas de la distribución del tamaño de poro.

En los sólidos estudiados en la presente Memoria, que presentan un ciclo de histéresis tipo A (o  $H_1$ ), asociada a una estructura relativamente simple de poros cilíndricos uniformes abiertos por ambos extremos, se suele estudiar la distribución del tamaño de poro a través de la rama de desorción, obteniéndose representaciones gráficas más agudas y con máximos desplazados hacia valores menores de diámetro de poro, que si se estudia en base a la rama de adsorción, como se hace en otros sistemas donde existan efectos de bloqueo de poro.

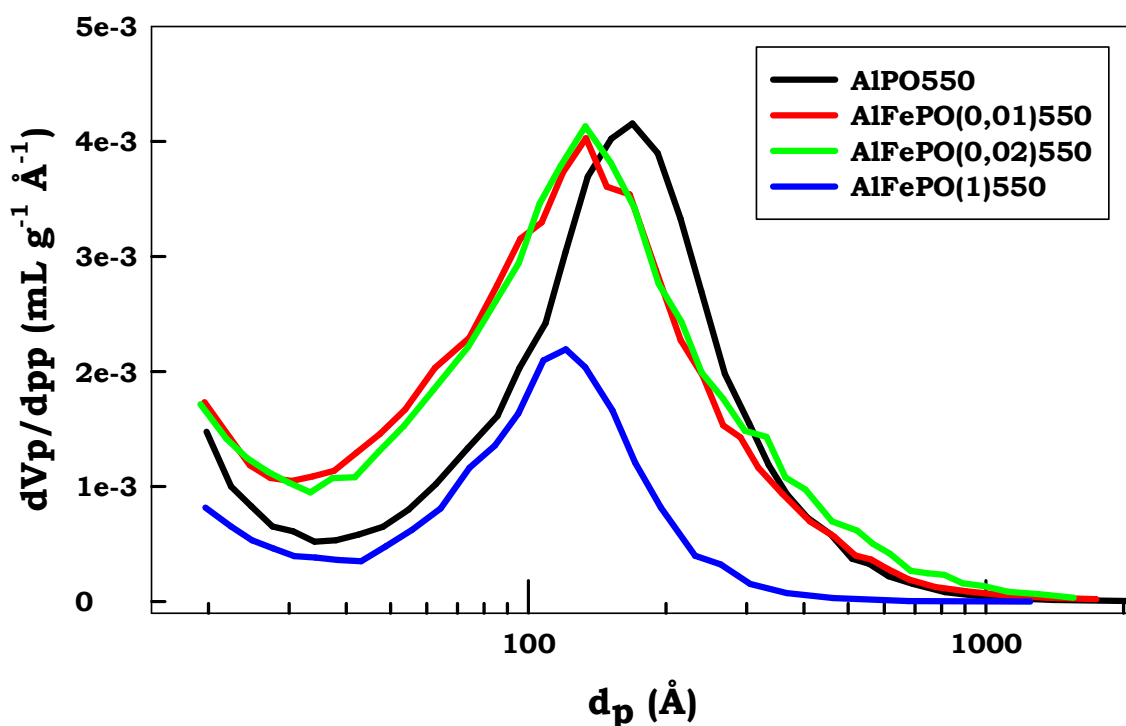
Estos cambios se observan más claramente en las Figuras IV.3.9-IV.3.12, donde se representan la distribución del tamaño de poro de los sistemas estudiados en la presente Memoria.



**Figura IV.3.9.** Distribución del tamaño de poro de los sistemas coprecipitados calcinados a 450 °C.

En efecto, los sistemas mixtos coprecipitados presentan el máximo de la distribución de poro desplazado hacia valores menores de diámetro de poro y, además, el área bajo el pico es menor, lo que indica su menor volumen de poro y superficie específica, comparados con el sistema de referencia AlPO450. En el caso del sistema AlFePO(0,02)450 el valor del  $V_p$  aumenta un 8,3% y el  $\bar{d}_p$  disminuye un 5,1%. Este descenso es más drástico en los sistemas de mayor contenido en hierro,

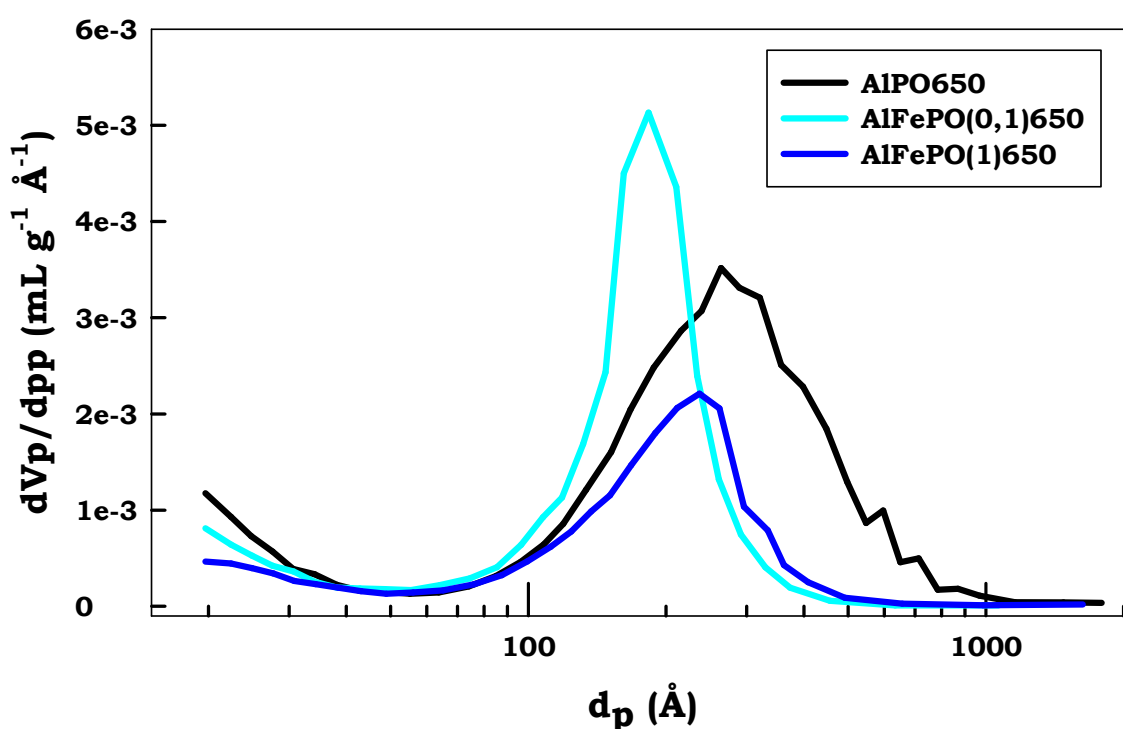
así el sistema  $\text{AlFePO}(1)450$  disminuye sus valores de  $V_p$  y  $\bar{d}_p$  en un 69,8% y un 32,2% respectivamente. El sistema  $\text{FePO}450$  presenta una disminución del  $V_p$  del 74,3% y un aumento del  $\bar{d}_p$  del 26% respecto al  $\text{AlPO}450$ .



**Figura IV.3.10.** Distribución del tamaño de poro de los sistemas coprecipitados calcinados a 550 °C.

En el caso de los sistemas catalíticos mixtos coprecipitados calcinados a 550 °C, al igual que los calcinados a 450 °C, presentan el máximo de la distribución de poro desplazado hacia valores menores de diámetro de poro y, además, el área bajo el pico es menor lo que indica su menor volumen de poro y superficie específica, comparados con el sistema de referencia  $\text{AlPO}550$ . Este descenso se agudiza en los

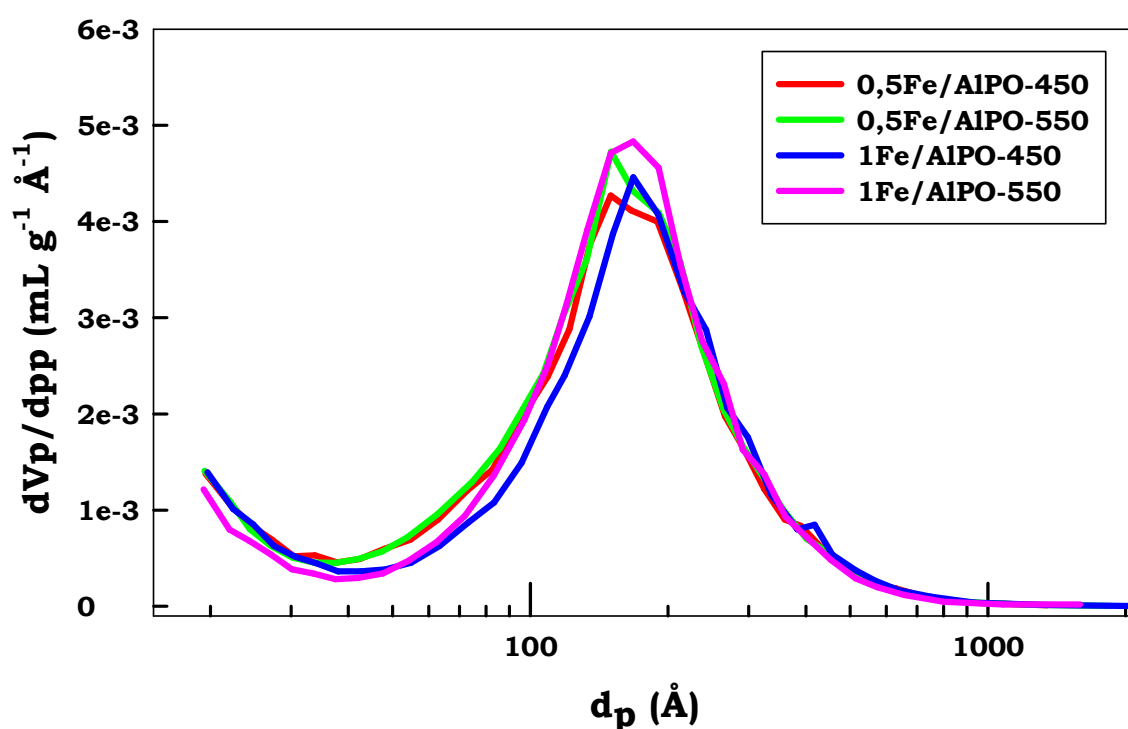
sistemas de mayor contenido en hierro, así el sistema  $\text{AlFePO}(1)550$  presenta una disminución del  $V_p$  del 72,9 % y del  $\bar{d}_p$  del 13,8 % respecto al  $\text{AlPO}550$ .



**Figura IV.3.11.** Distribución del tamaño de poro de los sistemas coprecipitados calcinados a 650 °C.

Como se comentó anteriormente, se observa que conforme se incrementan la cantidad de hierro y la temperatura de calcinación, los valores de las propiedades texturales decrecen sensiblemente. Así, los valores de  $S_{\text{BET}}$  y  $V_p$  para el sistema  $\text{AlFePO}(1)650$  fueron mucho más bajos que para el sistema  $\text{AlFePO}(0,1)650$ , pero el fosfato de aluminio calcinado a 650 °C mostró los valores más altos ( $S_{\text{BET}} = 178 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $V_p = 1,17 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $\bar{d}_p = 261 \text{ Å}$ ) de estos tres sistemas. Así el sistema

AlFePO(0,1)650 presenta una disminución  $V_p$  del 48,7% y del  $\bar{d}_p$  del 33,3%, y en el sistema AlFePO(1)650 del 64,1% y del 24,1%, respectivamente.



**Figura IV.3.12.** Distribución del tamaño de poro de los sistemas impregnados calcinados a 450 °C y 550 °C.

Como se comentó anteriormente, los sistemas impregnados de bajo contenido en hierro, apenas varían los valores de  $V_p$  y  $\bar{d}_p$  respecto a los sistemas de referencia AlPO450 y AlPO550. Así, el sistema 0,5Fe/AlPO-450 presenta una disminución de un 3,1% en el valor de  $V_p$  y el mismo valor de  $\bar{d}_p$ , el sistema 0,5Fe/AlPO-550 presenta una disminución de un 1,04% en el valor de  $V_p$  y un aumento del 0,6% en el valor de  $\bar{d}_p$ , el sistema 1Fe/AlPO-450 presenta un aumento de un 3,1%

en el valor de  $V_p$  y un aumento del 2,2% en el valor de  $\bar{d}_p$  y el sistema 1Fe/AlPO-550 presenta el mismo valor de  $V_p$  y un aumento del 5,7% en el valor de  $\bar{d}_p$ .

Por tanto puede comprobarse, según los resultados obtenidos, que todos los sistemas estudiados presentan distribuciones de tamaño de poro comprendidas entre 20-500 Å, por lo que se trata de materiales mesoporosos.

La disminución apreciable de la superficie específica y del volumen de poro observado para los sistemas mixtos de alto contenido en hierro, potenciado por el tratamiento térmico, es tónica general prácticamente en todos los sistemas de hierro u otro metal soportado y/o coprecipitados descritos en la bibliografía [22]. La explicación puede encontrarse en el estrechamiento y/o bloqueo de los poros del soporte por la incorporación del metal en la estructura del catalizador.

#### **IV.4.- Bibliografía Capítulo IV: Propiedades Texturales.**

- [1] Unger, K., *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 11, 267 (1972).
- [2] Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. S., y Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1723 (1940).
- [3] Everett, D. H., en "*The Solid-Gas Interface*" (E. A. Flood, Ed.), Vol. 2, p. 1055. M. Dekker, New York, 1967.
- [4] Dubinin, M. M., *Advan. Colloid Interface Sci.*, 2, 217 (1968).
- [5] Langmuir, I., *J. Am. Chem. Soc.*, 37, 1137 (1915).
- [6] Brunauer, S., Emmett, P., y Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309 (1938).
- [7] P.H. Emmett, "*Catalysis*", Vol. I, New York, Reinhold Publishing corp., 1954.

- [8] Lippens, B. C., Linsen, B. G., y de Boer, J. H., *J. Catal.*,3, 32 (1964).
- [9] Lippens, B. C., y de Boer, J. H., *J. Catal.*,4, 319 (1965).
- [10] Spencer, D. H. T., y Bond, R. L., "*Porous Carbon Solids*", p. 87. Academic Press, New York, 1967.
- [11] P.N. Rylander, en "*Hydrogenation Methods*", Academic Press, Nueva York, 1985.
- [12] Gregg, S. J., y Sing, K. S. W., "*Adsorption, Surface Area and Porosity*". Academic Press, New York, 1967.
- [13] Bering, B. P., Dubinin, M. M., y Serpinsky, V. V., *J. Colloid Interface Sci.*,21, 378 (1966).
- [14] Dubinin, M. M., *Chem. Rev.*,60, 235 (1960).
- [15] Lippens, B. C., Linsen, B. G., y de Boer, J. H., *J. Catal.*,11, 46 (1964).
- [16] Barrer, R. M., McKenzie, N., y Reay, I. S., *J. Colloid Interface Sci.*,11, 479 (1956).
- [17] De Boer, J. H., "*The Structure and Properties of Porous Materials*", p. 68. Butterworth, London, 1958.
- [18] Lippens, B. C., Doctoral Thesis, Delft (1961).
- [19] Seri-Levy, A., y Avnir, D., *Langmuir*,9, 2523 (1993).
- [20] Seri-Levy, A., y Avnir, D., *Langmuir*,9, 3067 (1993).
- [21] E.P. Barret, L.G. Joyner y B.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 373 (1951).



- [22] X. Wang, Y. Wang, Q. Tang, Q. Guo, Q. Zhang, H. Wan, J. *Catal.*, 217, 457 (2003).
- [23] Cohan L. H. J., *Amer. Chem. Soc.*, 60, 433 (1938).





# **Capítulo V**

## ***Caracterización Estructural***

---



## **V.1.INTRODUCCIÓN**

Se han empleado distintas técnicas instrumentales para analizar la estructura de los sistemas basados en Al-Fe-P-O, lo que permitirá conocer las especies de Fe y Al, presentes en los sistemas catalíticos, así como sus entornos químicos, tanto en la estructura interna como en la superficie de los catalizadores. El análisis también permitirá conocer los posibles cambios estructurales que pudieran experimentar los sólidos por efecto del método de síntesis y/o el tratamiento térmico.

Las técnicas utilizadas en esta Memoria han sido:

- Difracción de rayos X.
- Análisis Termogravimétrico (ATG) y Termodiferencial (ATD).
- Espectroscopía Infrarroja.
- Espectroscopía Raman.
- Espectroscopía Mössbauer.
- Espectroscopía Ultravioleta-Visible.

- Microscopía Electrónica de Barrido (“SEM”) y de Transmisión (“TEM”).
- Espectroscopía RMN de los núcleos  $^{27}\text{Al}$  y  $^{31}\text{P}$  de ángulo mágico.

A partir de las seis primeras técnicas se recabará información tanto de la estructura de las especies formadas como de los posibles cambios estructurales que el tratamiento térmico hubiese podido producir en los catalizadores. Así, los diagramas de difracción de rayos X y los espectros infrarrojos y Raman pueden dar una doble información. Por un lado, conocer la dispersión de las especies de hierro y de las especies de aluminio en base a la aparición o no de estructuras tipo pirofosfato o de óxido de hierro u óxido de aluminio, respectivamente. Por otro lado, estas técnicas, junto con los análisis ATG-ATD, nos permitirán tener conocimiento de la formación de nuevas fases debido a la calcinación de los sistemas a temperaturas entre 450-650°C. Además, la espectroscopía Mössbauer nos indicará el estado de oxidación de las especies de Fe (aspecto que ya se trató con la espectroscopia XPS y el Método de la ortofenantrolina en el Capítulo III), así como de su entorno químico. Por su parte, la espectroscopia UV-visible tiene interés dado que las bandas de transferencia de carga de baja energía para los iones hierro (oxígeno-hierro) están muy influenciadas por la coordinación y/o estado de oxidación de los iones.

La técnica “SEM” se ha utilizado, especialmente, para tener conocimiento acerca de la topología (relieve de la superficie) de los catalizadores y de la morfología de partículas y cristales. Por su parte, la técnica “TEM” se ha utilizado para obtener la misma información pero en una escala mucho menor (50 nm), con lo cual se podrá, en

principio, conocer el tamaño de las partículas o aglomerados formados en la superficie de los catalizadores.

La espectroscopia RMN de ángulo mágico se ha utilizado para tratar de determinar los posibles entornos químicos de aluminio y fósforo, y valorar la influencia del contenido de hierro y/o temperatura de calcinación en el desplazamiento de la señal del  $^{27}\text{Al}$  y  $^{31}\text{P}$  en los distintos sistemas catalíticos.

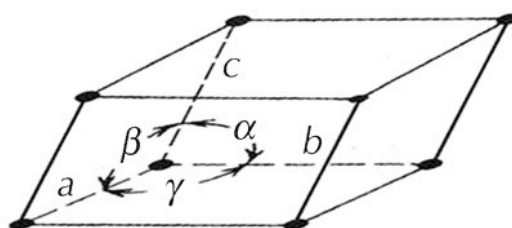


## **V.2. ANALISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).**

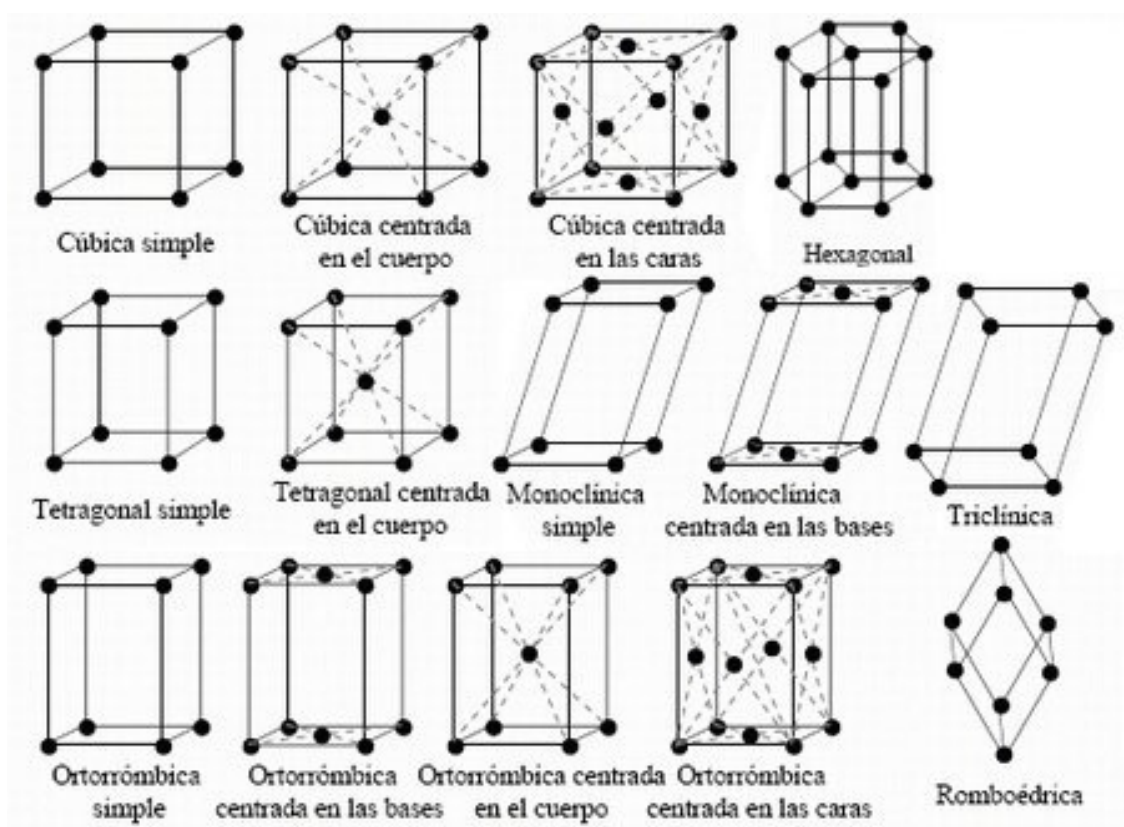
### **V.2.1. INTRODUCCIÓN [1]**

Los materiales sólidos pueden englobarse en dos categorías según el ordenamiento atómico:

- Sólidos amorfos: los átomos se encuentran dispuestos en un orden similar al que se encuentran en un líquido.
- Sólidos cristalinos: los átomos se encuentran distribuidos siguiendo un patrón regular, en el que existe una unidad mínima elemental de volumen denominada celda unidad. Las dimensiones de la celda unidad se describen mediante tres ejes:  $a$ ,  $b$  y  $c$ ; y mediante los ángulos formados por ellos:  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ ,  
Figura V.2.1.1.



(a)



(b)

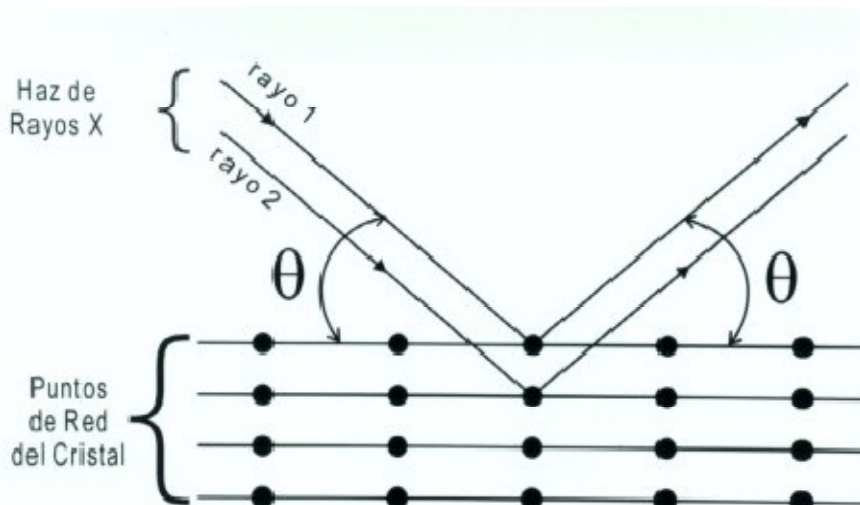
**Figura V.2.1.1.** Ejemplo de celda unidad de un retículo cristalino (a) y (b) 14 tipos de redes de *Bravais*.

Un electrón en una campo magnético alterno oscilará con la frecuencia del campo. Cuando un haz de rayos X “golpee” el átomo en una muestra dada, el electrón alrededor del átomo comenzará a oscilar con la frecuencia del haz, y emitirá ondas en esa misma frecuencia. Ésta

encontrará interferencias destructivas en casi todas las direcciones generadas por la interacción del haz de rayos X con cada uno de los átomos de su entorno. Por lo que las combinaciones de ondas en un sólido amorfo tendrán una interferencia fuera de fase, en desfase o destructiva y no existirá energía resultante emitida desde el sólido. Sin embargo, los átomos de un cristal, los cuales se encuentran distribuidos según un patrón en distintas direcciones, tendrán una interferencia constructiva. Las ondas estarán en fase y habrá un haz de rayos X bien definido emitido por el sólido en varias direcciones. Por tanto, un haz difractado puede ser descrito como un haz compuesto por una larga serie de rayos dispersados que se refuerzan entre sí.

Este modelo es algo complejo matemáticamente, y habitualmente hablamos de difracción de rayos X desde una serie de planos paralelos dentro de un cristal. La orientación y los espacios interplanares de estos planos son definidos por tres números enteros llamados índices:  $h$ ,  $k$  y  $l$ . Un conjunto de planos con índices  $h$ ,  $k$  y  $l$  cortan el eje “a” de la celda unidad en “ $h$ ” secciones, el eje “b” en “ $k$ ” secciones y el eje “c” en “ $l$ ” secciones. Cuando uno de los índices tiene un valor cero indica que el plano correspondiente es paralelo al eje correspondiente. Por ejemplo, el plano (2 2 0) corta a los ejes a y b por la mitad, pero es paralelo al c. Si usamos la difracción tridimensional como un modelo matemático, los tres índices  $h$ ,  $k$  y  $l$  pueden convertirse en un orden de difracción a lo largo de los ejes de la celda unidad a, b y c, respectivamente.

Consideremos ahora un haz de rayos X incidente en dos planos paralelos separados por una distancia interplanar  $d$ .



**Figura V.2.1.2.** Esquema de la difracción de un haz de luz en dos planos paralelos.

Los rayos incidentes 1 y 2 conforman un ángulo  $\theta$  con los planos paralelos, Figura V.2.1.2. Un haz reflejado de máxima intensidad resultará si las ondas representadas por 1' y 2' se encuentran en fase. La diferencia de recorrido entre 1 y 1' y entre 2 y 2' debe ser igual a un número entero de longitud de onda,  $n\lambda$ , para que de este modo los rayos difractados estén en fase. Podemos expresar esto con la relación matemática de la ley de Bragg. Así pues, la técnica de difracción de rayos X se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo  $\theta$ , de un haz de rayos X sobre una muestra plana. Al incidir en el material, parte de este haz se dispersa en todas las direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto. Sin embargo, el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la Ley de Bragg (ecuación V.2.1.1)[2]:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (\text{Ec. V.2.1.1})$$

Ésta indica la relación entre el espaciado entre dos planos ( $d_{hkl}$ ), la longitud de onda ( $\lambda$ ) y el ángulo del haz de rayos X difractados ( $\theta$ ), siendo  $n$  un número entero.

El proceso de difracción está descrito aquí en términos de rayos incidentes y difractados, los cuales crean un ángulo  $\theta$  con un plano cristalino dado. Las difracciones se producen desde los planos en un ángulo  $\theta$  con respecto al haz incidente y genera un haz difractado con un ángulo  $2\theta$  con respecto al haz incidente.

El espacio  $d$  definido por los índices  $h$ ,  $k$  y  $l$ , y el parámetro de red,  $a$ , está determinado por la forma de la celda unidad. Por tanto, los posibles valores que pueden dar reflexiones quedan determinados por las dimensiones de la celda unidad. Sin embargo, las intensidades de las difracciones están determinadas por la distribución de electrones en la celda unidad. La mayor densidad electrónica se encuentra alrededor de los átomos.

Siendo así, las intensidades dependen del tipo de átomos y de la posición que tengan en la celda unidad. Planos que pasen por zonas de alta densidad electrónica difractarán fuertemente, planos con baja densidad electrónica generarán picos débiles.

En difracción de rayos X normalmente se trabaja distinguiendo entre estructuras cristalinas únicas y policristalinas o muestras en polvo. La muestra con una única estructura cristalina es un cristal perfecto, con todas las unidades alineadas en un patrón perfecto extendido. Sin embargo, los difractogramas con diversas

estructuras cristalinas deben asociarse a difractogramas almacenados en la biblioteca que el equipo posee, los que se usan principalmente para elucidar la estructura de nuevos compuestos, ya sean compuestos naturales o artificiales. La difracción en compuestos presentados en polvo es usada principalmente como “huella digital” de los distintos materiales sólidos que componen una muestra.

Es importante en la difracción de muestras en polvo y policristalinas tener una muestra con un suave plano superficial. Si es posible, la muestra debe estar tamizada en partículas de un tamaño entre 0,002 mm y 0,005 mm de sección. La muestra ideal sería homogénea y con cristales aleatoriamente distribuidos. La muestra se prensa ligerísimamente para que presente una superficie lisa.

La instrumentación mecánica se compone del portamuestras, el brazo del detector y el engranaje asociado que se denomina goniómetro. El goniómetro trabaja con el principio de Bragg-Brentano. La distancia de la fuente de rayos X hasta la muestra es la misma que la distancia entre la muestra y el detector.

Existen dos tipos de goniómetros, a saber: goniómetros  $\theta:2\theta$  y goniómetros  $\theta:\theta$ . En los goniómetros  $\theta:2\theta$  la fuente de rayos X es estacionaria y la muestra se mueve, sin embargo en los goniómetros  $\theta:\theta$ , son la fuente y el detector los que se mueven.

El valor de espacio interplanar  $d$  depende solo de la forma de la celda unidad, el cual puede obtenerse mediante la ley de Bragg.

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{2} \cdot \sin \theta \text{ (Ec. V.2.1.2)}$$

Cada reflexión queda completamente definida cuando conocemos el espacio  $d$ , la intensidad (área bajo el pico) y los índices  $h$ ,  $k$  y  $l$ . Si conocemos tanto los índices como el valor de la distancia entre planos,  $d$ , podemos calcular las dimensiones de la celda unidad.

La difracción de rayos X puede proporcionar también a partir de la ecuación de Scherrer el tamaño de partícula,  $D$ :

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta_B} \text{ (Ec. V.2.1.3)}$$

donde  $K$  es una constante,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente,  $B$  es la anchura del pico a la semialtura del pico y  $\theta_B$  es el ángulo en el que aparece el pico.

La difracción de rayos X es, por tanto, una técnica imprescindible para la caracterización estructural de los sólidos y constituye el principal, y más tradicional, procedimiento de análisis e identificación de compuestos y fases cristalinas en los materiales catalíticos. La única limitación que presenta esta técnica se debe a la necesidad, como se ha indicado anteriormente, de que en las muestras exista un "orden a larga distancia", es decir, cierta ordenación estructural interna, por lo que las muestras o fases amorfas presentes en éstas no se detectan, y no puede obtenerse ninguna información de las mismas. Generalmente, esta técnica se emplea en la determinación de fases cristalinas que denotan una periodicidad a escala molecular, las cuales producen reflexiones que se manifiestan como señales a altos ángulos de difracción ( $2\theta = 5^\circ - 80^\circ$ ). En el caso de materiales amorfos, como es el caso de los materiales mesoestructurados, la disposición regular de los poros produce reflexiones que se manifiestan como señales a bajos ángulos de

difracción ( $2\theta=2^{\circ}$ - $8^{\circ}$ ). Existen técnicas capaces de soslayar este inconveniente, como la RMN de sólidos. Así, la técnica de difracción de rayos X ("XRD") permite conocer la cristalinidad de los materiales de partida, determinar las fases presentes en los sólidos preparados, así como la formación de nuevas fases o los cambios estructurales que puedan experimentar con los tratamientos térmicos los sistemas catalíticos.

Por último, hay que resaltar el hecho de que la difracción de rayos X proporciona una información de toda la masa del sólido. Sin embargo, las reacciones catalizadas se llevan a cabo en la superficie, por lo que deben tenerse ciertas precauciones cuando se interpreten los resultados.

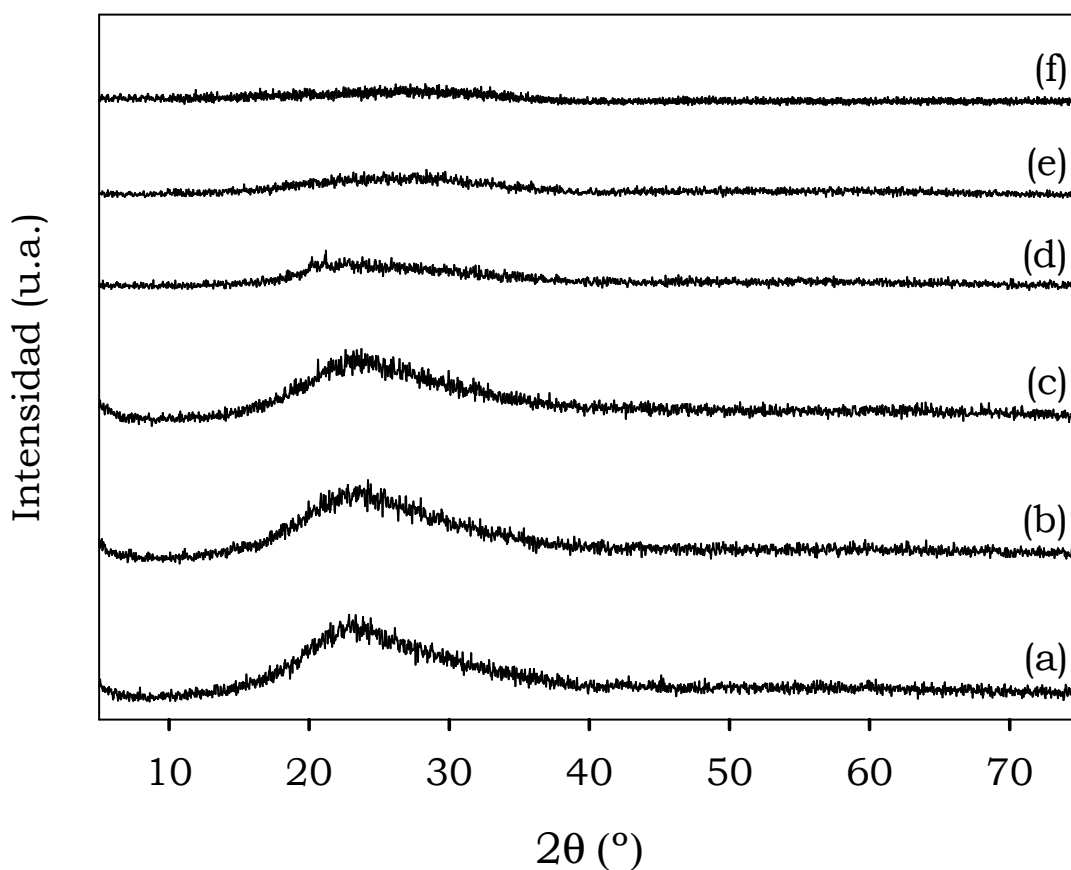
### **V.2.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

Las muestras pulverizadas han sido colocadas y presionadas en un portamuestra hasta que la superficie expuesta a la radiación quedase lo más plana y uniforme posible. Los diagramas de difracción de rayos X de los sistemas catalíticos se han obtenido con un difractómetro de rayos X convencional (Siemens, D-5000; el voltaje empleado fue 40kV, 30 mA). Se ha utilizado un filtro de Ni, monocromador de grafito y la radiación  $K_{\alpha}$  del Cu ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). En todos los casos, se realizó un barrido  $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$ , con una velocidad de goniómetro de  $2^{\circ} \text{ min}^{-1}$ .

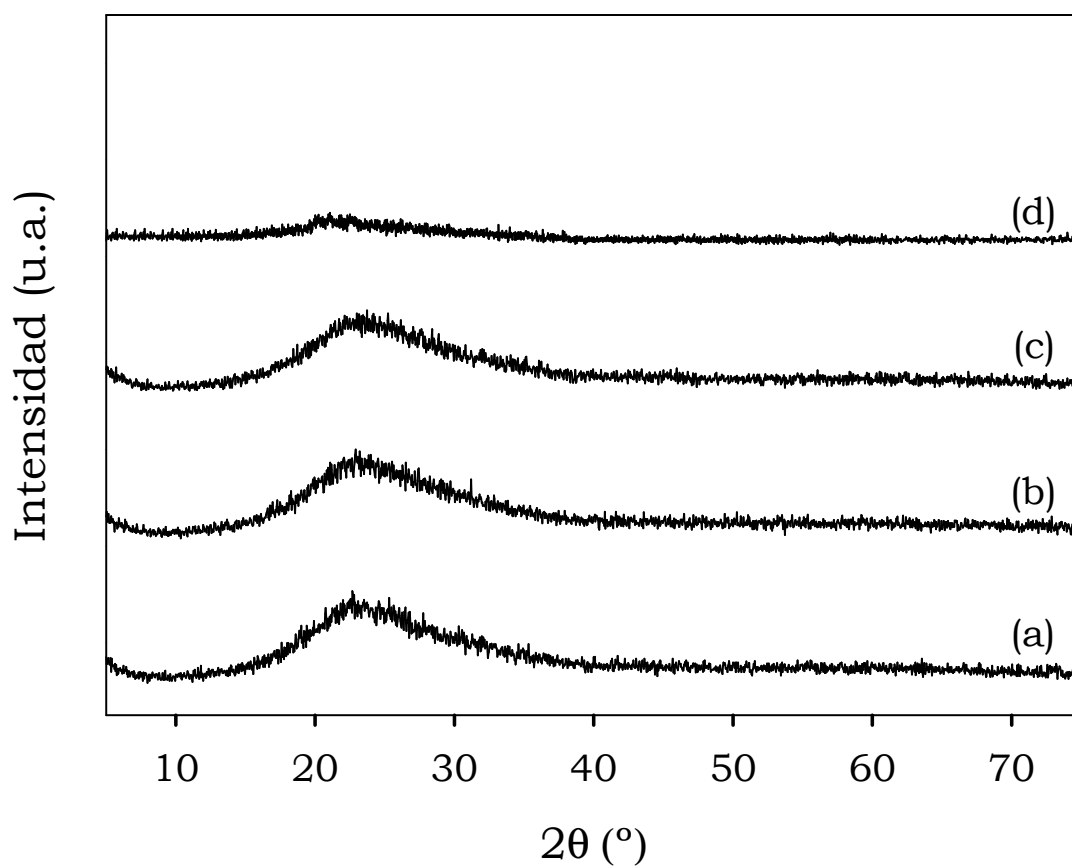
### **V.2.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN**



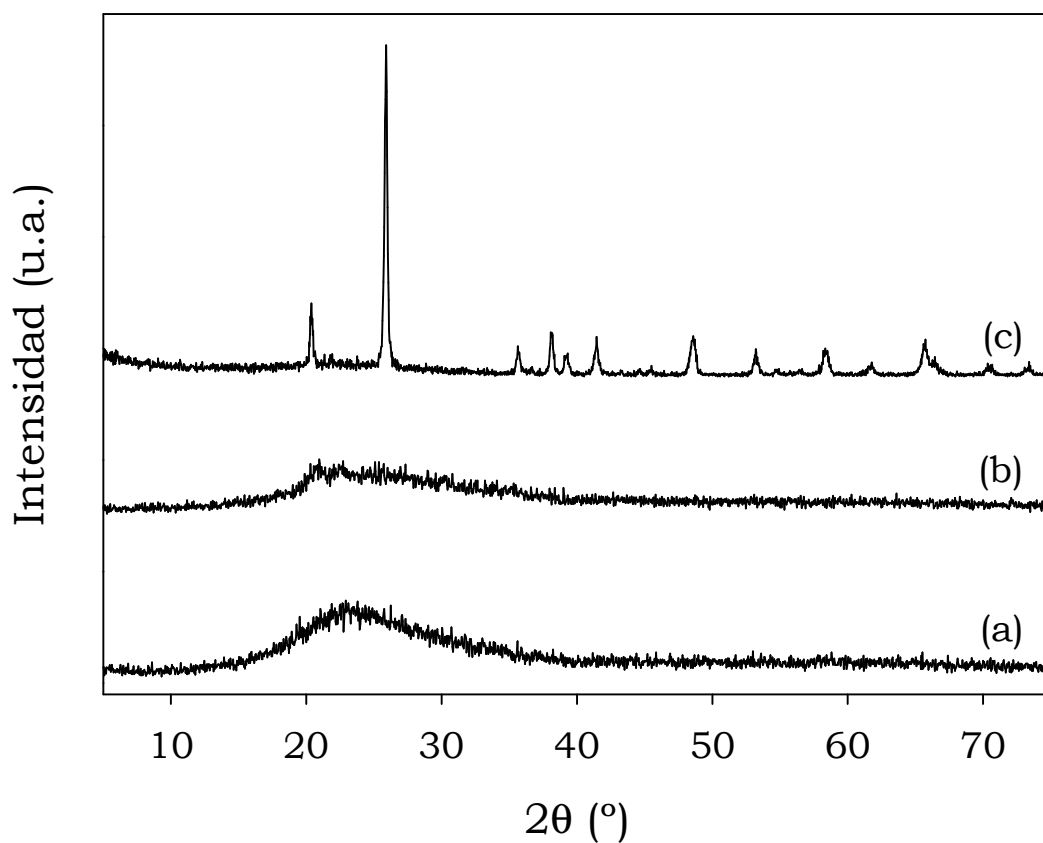
En las Figuras V.2.3.1, V.2.3.2 y V.2.3.3 se muestran los diagramas de difracción de rayos X obtenidos para los diferentes catalizadores coprecipitados, calcinados a 450°C, 550°C y 650°C respectivamente. En la Figura V.2.3.4 se muestran los diagramas de difracción de rayos X obtenidos para los diferentes catalizadores soportados.



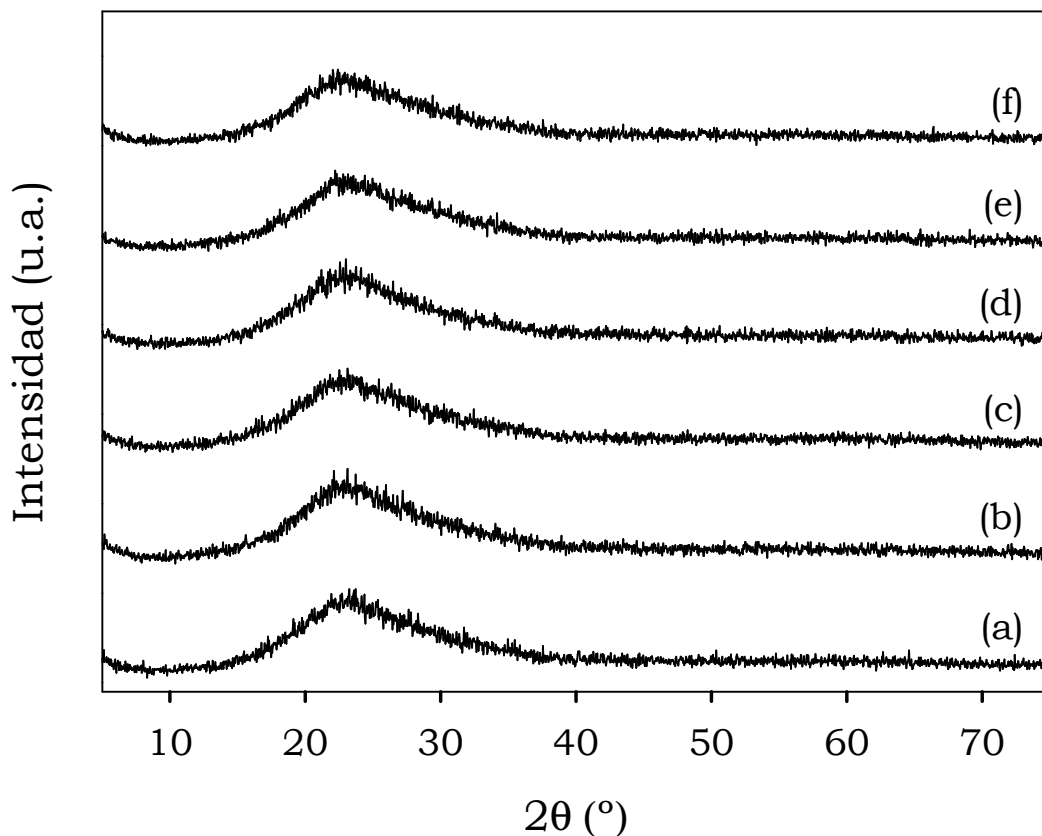
**Figura V.2.3.1.** Difractogramas de rayos X de los sistemas a) AlPO<sub>4</sub>50; b) AlFePO(0,01)450; c) AlFePO(0,02)450; d) AlFePO(1)450; e) FePO450 y f) FePO-c 450.



**Figura V.2.3.2.** Difractogramas de rayos X de los sistemas a) AlPO<sub>550</sub>; b) AlFePO(0,01)<sub>550</sub>; c) AlFePO(0,02)<sub>550</sub> y d) AlFePO(1)<sub>550</sub>.



**Figura V.2.3.3.**-Difractogramas de rayos X de los sistemas a)  $\text{AlFePO}(0,1)650$ ; b)  $\text{AlFePO}(1)650$  y c)  $\text{FePO}650$ .



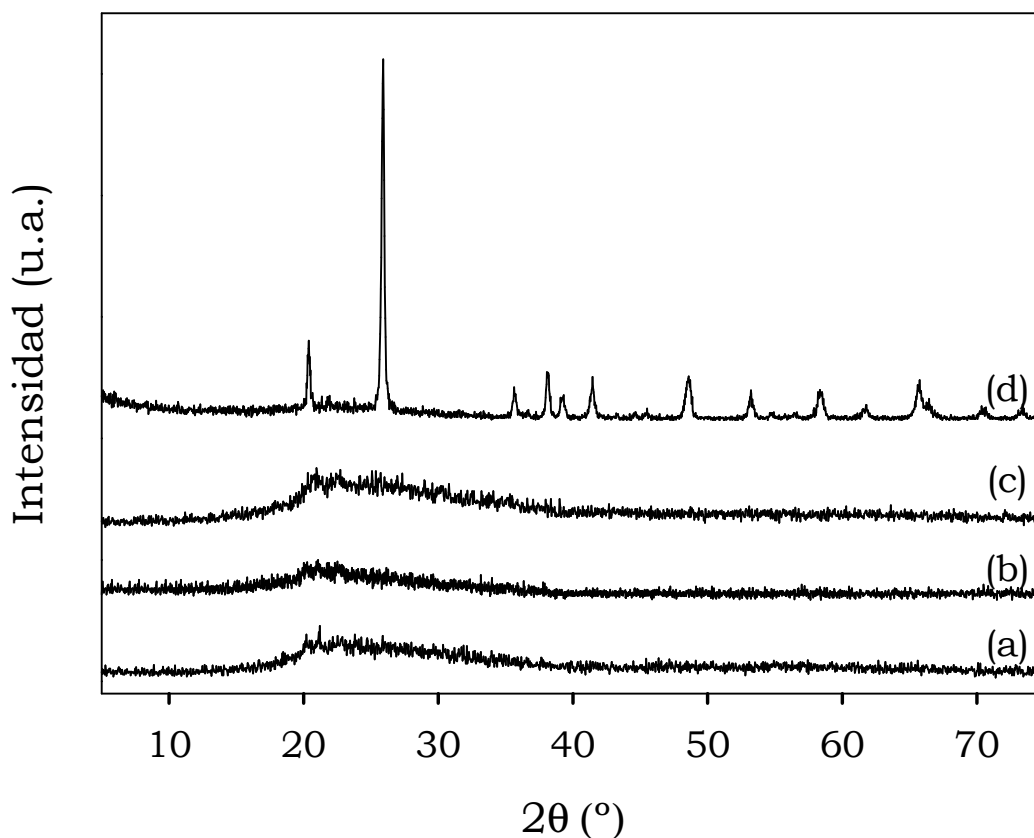
**Figura V.2.3.4.** Difractogramas de rayos X de los sistemas a) 0Fe/AlPO-450; b) 0Fe/AlPO-550; c) 0,5Fe/AlPO-450; d) 0,5Fe/AlPO-550; e) 1Fe/AlPO-450 y f) 1Fe/AlPO-550.

Como puede observarse en las figuras anteriores, y como era de esperar, los análisis de rayos X indicaron el carácter amorfo de los sólidos estudiados (tanto coprecipitados como soportados), puesto que solo aparece una banda ancha entre ángulos  $2\theta$  comprendidos entre  $15^\circ$  y  $40^\circ$  aproximadamente, característica de la estructura tetraédrica en el fosfato de aluminio amorfo. En el extremo opuesto tenemos al FePO<sub>650</sub> que es completamente cristalino (Figura V.2.3.3). De hecho,

nuestro grupo de investigación había informado con anterioridad, que los sistemas de mayor contenido en hierro  $\text{AlFePO}(1)$ , mantenían el carácter amorfo después de ser calcinados a  $650^\circ\text{C}$  [3], aunque el  $\text{FePO}_4$  calcinado a la misma temperatura o a una temperatura inferior de  $550^\circ\text{C}$  [4] desarrolla una estructura cristalina tipo cuarcita. Por lo tanto, se puede concluir que el aluminio actúa retrasando el proceso de cristalización y evitando la sinterización de los fosfatos mixtos, la cual es la responsable del descenso significativo de las áreas superficiales de los sistemas de mayor contenido en hierro respecto a los fosfatos de aluminio de referencia, como se indicó en el capítulo IV. Un comportamiento similar fue previamente descrito en fosfatos binarios de vanadilo-aluminio [5] y en  $\text{AlPO}_4\text{-CrPO}_4$  [6], donde la estructura amorfa fue también estabilizada por encima de los  $650^\circ\text{C}$  con la incorporación de aluminio durante la síntesis de los sistemas mixtos, los cuales desarrollaron mayor actividad y selectividad que los respectivos fosfatos simples.

Por otra parte, si nos centramos en los difractogramas de rayos X de los sistemas de mayor contenido en hierro  $\text{AlPO}(1)$  (Figura V.2.3.5), que contienen entre un 31,1% y un 31,6 % de Fe molar, según se obtuvo por ICP-MS, podemos observar que, aunque corresponden a sólidos amorfos, al incrementar el contenido de Fe, empiezan a ser apreciables dos señales o líneas de difracción débiles a  $2\theta = 20,1^\circ$  y  $21,1^\circ$  para el  $\text{AlFePO}(1)_{450}$ ;  $2\theta = 20,2^\circ$  y  $20,3^\circ$  para  $\text{AlFePO}(1)_{550}$  y  $2\theta = 20,1^\circ$  y  $22,1^\circ$  para el  $\text{AlFePO}(1)_{650}$ , cuya intensidad se incrementa con la temperatura de calcinación. Dichas líneas de difracción indican cierto grado de cristalinidad debido a la formación de estructuras de hierro. Sin embargo, la línea más fuerte de la fase tipo cuarzo que aparece en el  $\text{FePO}_{650}$  a  $25,9^\circ$  no se observa, aunque el sistema  $\text{AlFePO}(1)$  se fue calcinado a  $550^\circ\text{C}$  y  $650^\circ\text{C}$ .

Estos resultados nos permiten considerar la posibilidad de que la mayoría de las especies de hierro que se forman en los sistemas mixtos de menor contenido en hierro están dispersas, o formando pequeños clusters que son difíciles de detectar por rayos X. Cuando el contenido en hierro es mayor (en torno al 30% molar) los clusters empiezan a agregarse fuera de los mesoporos para formar una pequeña fase cristalina tipo cuarzo. Wang y col. [4] han obtenido resultados parecidos con sistemas de  $\text{FePO}_4$  soportado sobre zeolitas MCM-41[4].



**Figura V.2.3.5.** Difractogramas de rayos X de los sistemas a)  $\text{AlFePO}(1)450$ ; b)  $\text{AlFePO}(1)550$ ; c)  $\text{AlFePO}(1)650$ ; d)  $\text{FePO}650$ .

### **V.3. ANALISIS TÉRMICO GRAVIMÉTRICO (ATG) Y TÉRMICO DIFERENCIAL (ATD).**

#### **V.3.1. INTRODUCCIÓN [7]**

La definición generalmente aceptada de análisis termogravimétrico comprende un grupo de técnicas en las que se monitoriza una variable del sistema en función de la temperatura, la cual es controlada mediante un programa térmico [7]. La termogravimetría se define como una técnica en la que el peso de una sustancia, en un ambiente calentado o enfriado a velocidad controlada, se registra en función del tiempo o de la temperatura [7, 8]. Esta técnica suministra información de una amplia variedad de investigaciones químicas: calcinación, actividad catalítica, quimisorción, descomposición, desolvatación, hidrosopicidad, cinéticas, reacciones en estado sólido, adsorción-desorción, estabilidad térmica, etc.

Los materiales se ven afectados por el aumento de la temperatura de distinta manera, produciéndose cambios en muchas de sus propiedades. Los cambios en el peso de la muestra, como se ha dicho antes, configuran la base de la termogravimetría (TG), mientras que la medida de los cambios de la energía constituye la base del análisis termodiferencial (ATD) y de la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Estas técnicas pueden aplicarse prácticamente a cualquier sustancia.

El análisis térmico diferencial (ATD) es la técnica de análisis térmico más empleada. La diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia se registra mientras ambos son sometidos al mismo programa de calefacción [9]. Algunos de los procesos antes referidos son exotérmicos - ocurren con desprendimiento de calor- y otros son endotérmicos - ocurren con absorción de calor-. En la gráfica de ATD se considera exotérmico un pico orientado en el sentido positivo del eje de flujo de calor y endotérmico al contrario, lo que permite identificar su naturaleza de forma muy sencilla, aunque no así la asignación a un determinado proceso.

En estas técnicas la muestra pulverizada es colocada en el interior de un electrobalanza de alta sensibilidad, que está cerrada al ambiente. Una vez cerrada, se hace pasar un flujo de gas (argón o aire) a través de la muestra y se empieza a calentar mediante una rampa diseñada de temperatura. El instrumento puede constar de un ordenador que registra en continuo la temperatura, la pérdida de peso y el flujo de calor. Conforme ocurre algún proceso de tipo térmico que modifique el peso del sólido se observará una variación en la curva y un máximo o un mínimo en el flujo de calor (según lo absorba o lo desprenda en dicho proceso).



Los cambios de energía que ocurren en la muestra durante el calentamiento (en forma de curva ATD) son claramente observables, siempre que la sensibilidad sea adecuada, y el área del pico en la curva de flujo de calor refleja la energía implicada. La curva ATD es propia de cada material, ya que ligeras variaciones en la composición química o estructura se reflejan en balances termodinámicos de temperatura o calor de reacción diferentes. Sin embargo, el ATD no es un buen método de identificación y debe ser utilizado junto con otras técnicas (DRX, espectroscopía IR, etc).

Los instrumentos comerciales actuales empleados en termogravimetría constan de cuatro partes: una balanza analítica de alta precisión, un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte y un microprocesador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos. El sistema de purga permite, además, cambiar el gas de purga, (argón u oxígeno).

El tipo de balanza más comúnmente usada en termogravimetría es la que proporciona información cuantitativa sobre muestras de masa comprendida entre 5 y 30 mg. La balanza, excepto por el soporte de la muestra, debe de estar aislada térmicamente del horno. La balanza detecta la modificación de la masa de la muestra a través de la disminución de una corriente fotodiódica, ya que el brazo que sostiene el soporte donde se encuentra la muestra se interpone entre dos fotodiodos. La corriente es amplificada y alimenta la bobina que genera un campo magnético devolviendo al brazo a su posición original. La corriente amplificada del fotodiodo se recoge y transforma en información sobre la masa o pérdida de masa en el sistema de adquisición de datos.

El intervalo de temperatura en el que trabajan los sistemas termogravimétricos suele encontrarse entre la temperatura ambiente y los 1500°C. Las rampas de temperatura usadas suelen variar entre valores cercanos a cero y 200°C/min. El horno debe constar de un buen sistema de aislamiento y el sistema debe permitir la purga del horno para prevenir la oxidación de la muestra.

### **V.3.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

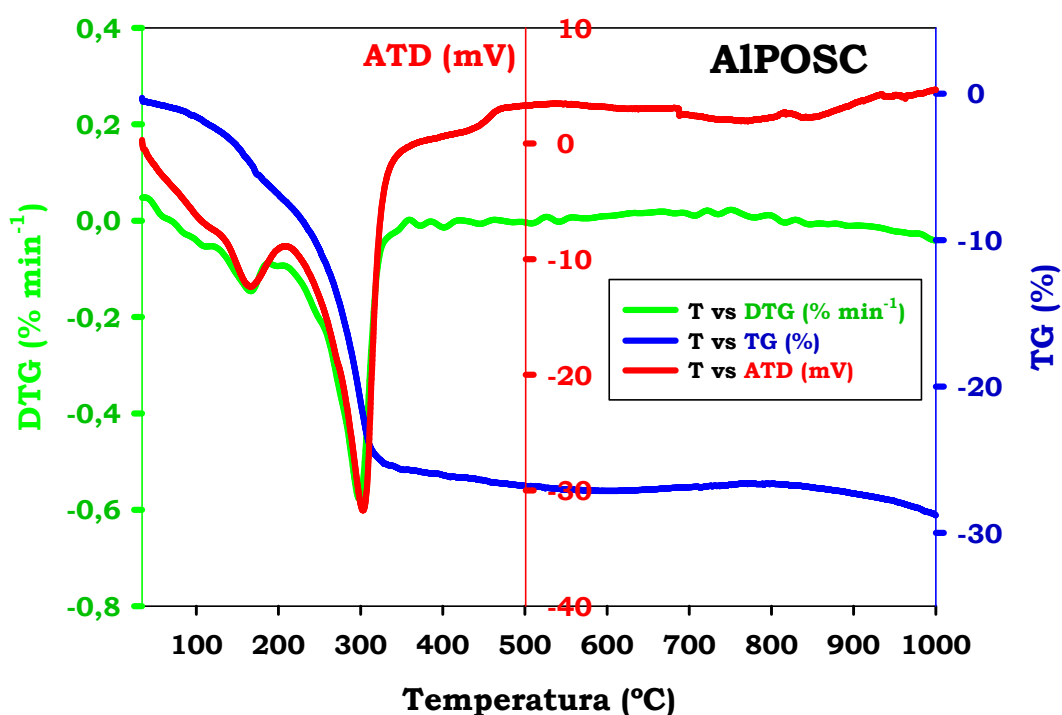
Los análisis termogravimétricos y termodiferenciales se han realizado en una electrobalanza Setaram Setsys 12, previamente calibrada, con platino como material de referencia, y que consta de un termopar de Pt / Pt-Rh (10%).

Las muestras en polvo, con pesos entre 15 y 30 mg, introducidas en portamuestras de platino se han calentado en flujo de aire sintético (40 mL/min) desde temperatura ambiente hasta 1000°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Antes de realizar las medidas se realiza un ensayo en blanco con el portamuestras vacío, que se considera la línea de base, la cual es introducida en todos los demás análisis.

### **V.3.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN**

En la Figura V.3.3.1 se muestran los perfiles TG, DTG y ATD del sistema sin calcinar, precursor de los sistemas coprecipitados y

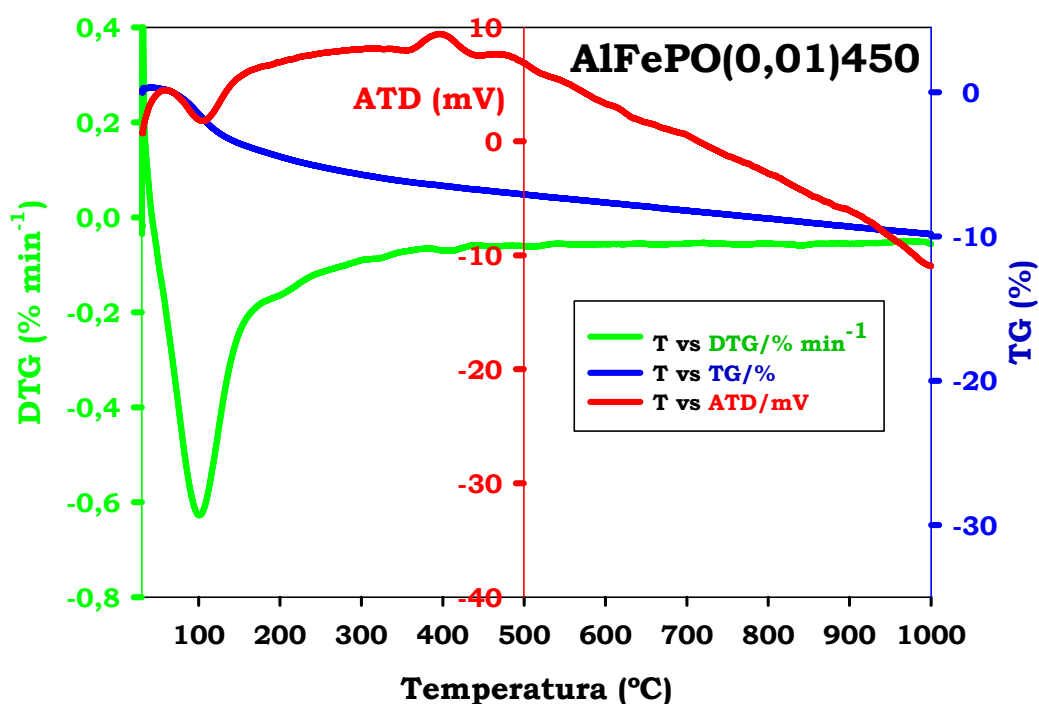
soportados. En la Figura V.3.3.2 se muestran los perfiles TG, DTG y ATG del sistema  $\text{AlFePO}(0,02)_{450}$ , como representación de los sistemas de menor contenido en hierro (tanto coprecipitados como soportados), ya que todos ellos mostraron el mismo comportamiento, y por tanto, se han obtenido perfiles prácticamente idénticos, con independencia del procedimiento de síntesis y/o la temperatura de calcinación. Por su parte, la Figura V.3.3.3 muestran las gráficas o curvas obtenidas para los diferentes catalizadores coprecipitados de mayor contenido en hierro, calcinados a las tres temperaturas.



**Figura V.3.3.1.** Perfiles ATG, ATD y DTG del fosfato de aluminio sin calcinar, precursor de los sistemas coprecipitados y soportados.

Como puede observarse en la Figura V.3.3.1., el fosfato de aluminio sin calcinar (AlPOSC) presenta dos pérdidas de peso endotérmicas significativas por debajo de 400°C y pequeñas pérdidas por encima de esa temperatura y un pequeño aumento en torno a

800°C. Así, por debajo de los 200°C, la pérdida es alrededor de un 5,1% y se podría atribuir a la desorción física de agua y 2-propanol. Entre 200°C y 400 °C tiene lugar la principal pérdida de masa, entorno a un 20%, que se relacionaría con la eliminación del cloruro amónico. Por último, se observa también un pequeño aumento de peso asociado a un proceso exotérmico en torno a 800°C, que podría atribuirse a un proceso de cristalización o cambio de fase del fosfato de aluminio amorfo [10].

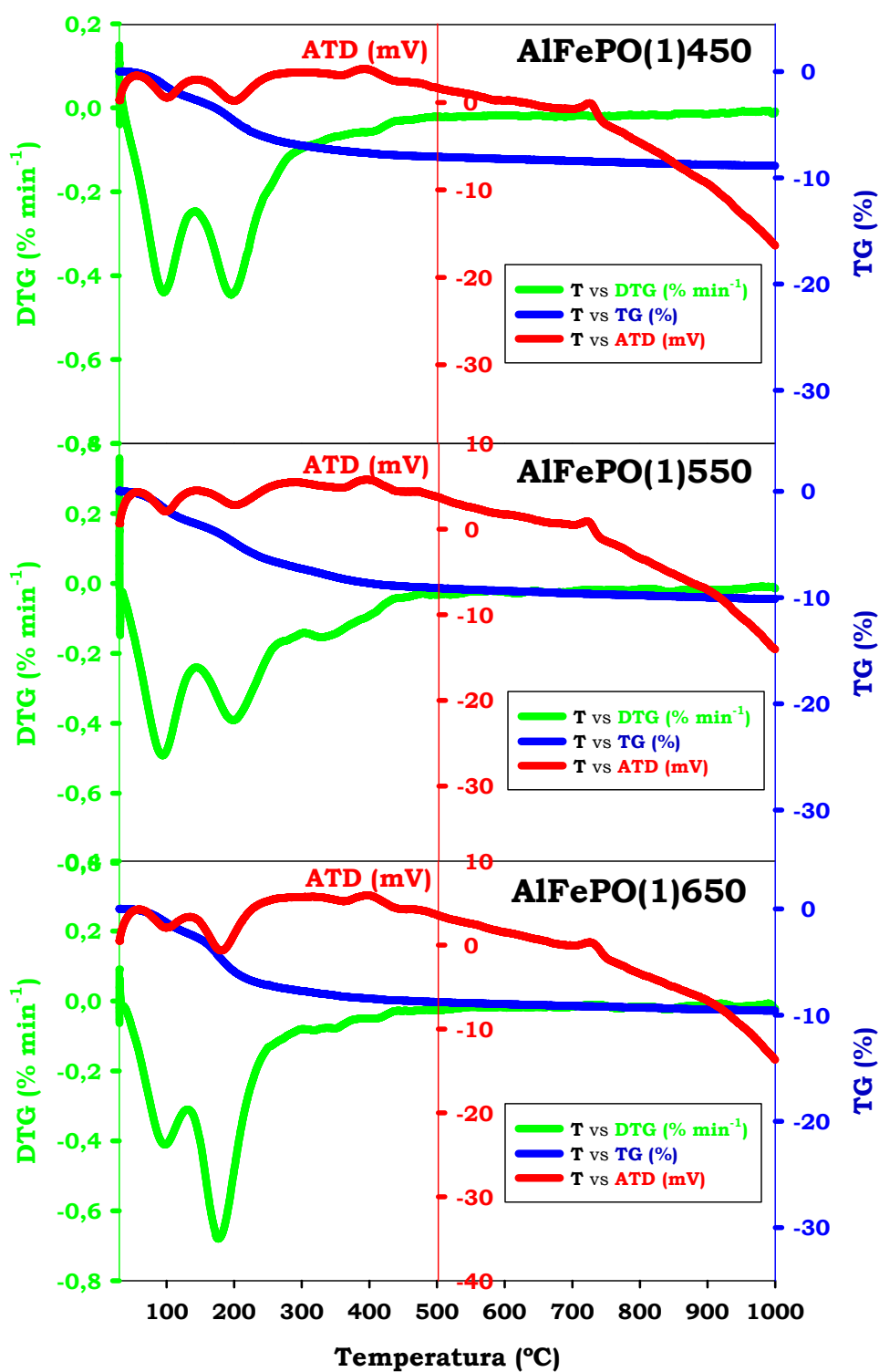


**Figura V.3.3.2.** Perfiles ATG, ATD y DTG del sistema  $\text{AlFePO}(0,01)450$ .

En los sistemas de menor contenido en hierro, se observa en torno a  $100^{\circ}\text{C}$  una pequeña disminución de peso endotérmica de aproximadamente el 1,6% asociada a la pérdida de agua fisisorbida. Después, entre  $400\text{--}450^{\circ}\text{C}$  existe una pérdida de peso, asociado a un proceso exotérmico, que podría ser asignada a la deshidratación que

experimentarían los sólidos por condensación de los hidroxilos superficiales, tal como ha sido descrito por nuestro Equipo de Investigación para los sistemas  $\text{AlPO}_4$ -óxidos metálicos [10,11 y 12].

Por otra parte, como puede apreciarse en la Figura V.3.3.3, en los sistemas de mayor contenido en hierro, se observan dos pérdidas endotérmicas de peso a  $100^\circ\text{C}$  (1,4%) y  $200^\circ\text{C}$  (4,5%) que se pueden asociar a la pérdida de agua fisisorbida. Después, entre  $400$ - $450^\circ\text{C}$ , al igual que en los sistemas de menor contenido en hierro, existe una pérdida de peso, asociado a un proceso exotérmico, que podría ser asignada a la deshidratación que experimentarían los sólidos por condensación de los hidroxilos superficiales. Luego, a diferencia de los sistemas de menor contenido en hierro, entre  $450$  y  $700^\circ\text{C}$  se observa un aumento de peso, alrededor del 0.5%, que podría ser atribuido a la oxidación de las especies de hierro. Además, en torno a  $725^\circ\text{C}$ , los tres sistemas  $\text{AlFePO}(1)$  presentan un pequeño pico de carácter exotérmico, sin aparente pérdida de peso, que podría deberse a un cambio de fase o de cristalización de las especies de hierro tipo  $\alpha$ -cuarzo [13,14,15].



**Figura V.3.3.3.** Perfiles ATG, ATD y DTG de los sistemas mixtos de mayor contenido en hierro.



#### **V.4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA**

La porción infrarroja del espectro electromagnético se divide en tres regiones; el infrarrojo cercano, medio y lejano, así nombrados por su relación con el espectro visible. El infrarrojo lejano (aproximadamente  $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ ) se encuentra adyacente a la región de microondas, posee una baja energía y puede ser usado en espectroscopia rotacional. El infrarrojo medio (aproximadamente  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) se usa para estudiar las vibraciones fundamentales, mientras que el infrarrojo cercano ( $14000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ) puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas.

La espectroscopia infrarroja se basa en el hecho de que las vibraciones de los enlaces de las moléculas, tienen frecuencias a las cuales rotan y vibran, es decir, los movimientos de rotación y vibración moleculares tienen niveles de energía discretos (modos normales



vibracionales). Las frecuencias resonantes o frecuencias vibracionales son determinadas por la forma de las superficies de energía potencial molecular, las masas de los átomos y, eventualmente por el acoplamiento vibracional asociado. Para que un modo vibracional en una molécula sea activa al IR, debe estar asociada con cambios en el dipolo permanente. La incidencia de un haz de luz infrarroja sobre un material no provocatransiciones electrónicas, al no tener suficiente energía, pero sí promueve transicionesvibracionales moleculares, siempre y cuando la energía sea la necesaria. Estaenergía depende del tipo de átomos y del tipo de enlaces que los mantiene unidos.

Los métodos espectroscópicos y, en particular la espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier ("FTIR"), proporcionan información valiosa para la elucidación de la superficie de los sólidos, especialmente si se hace con reflectancia difusa, así como, en la determinación de las propiedades estructurales.

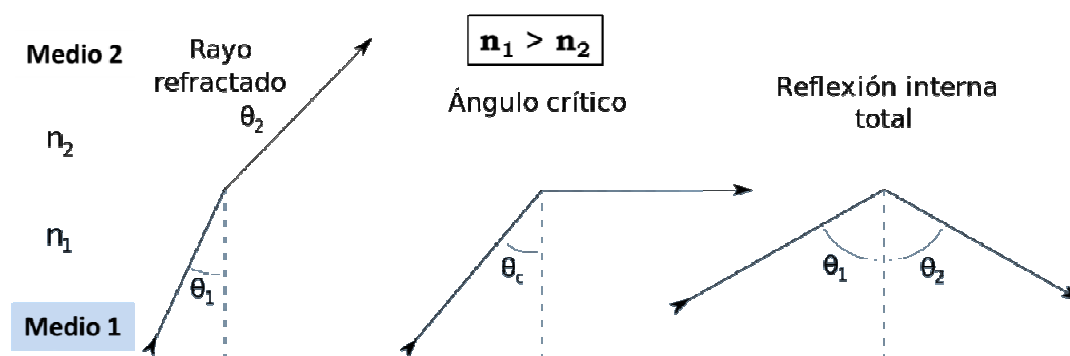
#### **V.4.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE REFLEXIÓN TOTAL ATENUADA CON TRANSFORMADAS DE FOURIER (ATR-FTIR)**

##### **V.4.1.1. INTRODUCCIÓN**

La espectroscopia de reflexión interna se denomina más comúnmente como de reflexión total atenuada (RTA, o ATR en sus siglas inglesas). La técnica, que se empezó a emplear hace medio siglo, se basa en la reflexión que experimenta la radiación en la interfaz de separación de dos medios de distinta densidad óptica (distinto índice de refracción,  $n$ ) cuando esta viene del medio más denso. Se producen dos fenómenos: la refracción y la reflexión, observándose más este segundo cuanto mayor es el ángulo de incidencia. Superado cierto valor de dicho ángulo (ángulo crítico o límite, Ec. V.4.1.1.1, que es función de los  $n$  de

ambos medios), se produce la reflexión total de la radiación, Figura V.4.1.1.1.

$$\theta_L = \arcsen\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (\text{Ec V.4.1.1.1})$$



**Figura V.4.1.1.1.** Representación del fenómeno óptico de reflexión total entre dos medios de distinto índice de refracción.

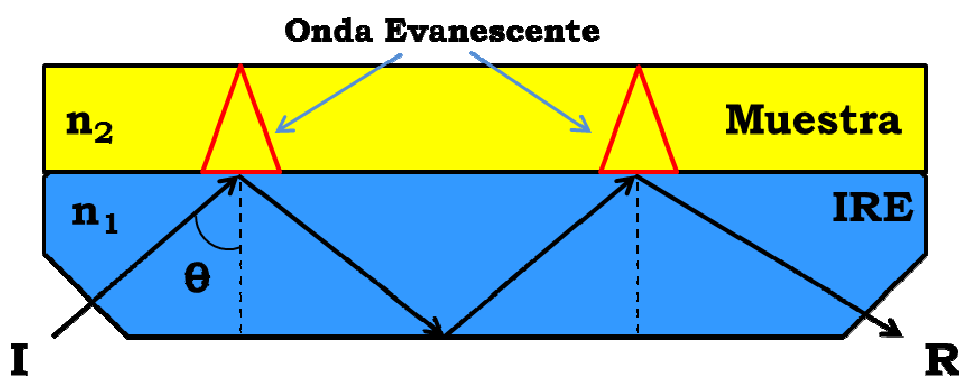
Como es natural, se producirá una interacción de la onda evanescente con la muestra. Concretamente, la muestra absorberá radiación de las regiones del espectro IR en que lo hace característicamente. Por consiguiente, la cantidad de radiación de estas regiones que se refleja será menor que la incidente. Por eso se dice que la reflexión está atenuada. El espectro ATR de la muestra no es más que la representación gráfica del grado en que se absorbe la radiación en función de la longitud de onda.

Normalmente, los espectros ATR-FTIR son similares a los convencionales excepto en las regiones de longitudes de onda más cortas porque, en general, estas radiaciones penetran menos en la muestra y, por tanto, se absorben menos. Hay que indicar que el grado de penetración no sigue una dependencia estrictamente proporcional de la longitud de onda porque, si bien por una parte depende directamente

de esta, también tiene una dependencia compleja con los índices de refracción de muestra y cristal, que a su vez dependen asimismo de la longitud de onda, efecto este último que se conoce como de dispersión, como se verá más adelante.

Por todo ello, en el espectro ATR se suelen observar bandas menos intensas respecto al IR convencional en las regiones de longitud de onda más corta (números de ondas altos).

La ATR-FTIR, que se desarrolló de forma simultánea e independientemente por Harrick y Fahren-Fort, es un tipo de espectroscopia de reflexión interna en la que se coloca la muestra en contacto con un elemento de reflexión interna (Internal Reflection Element: IRE) de alto índice de refracción. La radiación infrarroja se centra en el borde del IRE, se refleja a través de éste, y luego es dirigido a un detector adecuado (Figura V.4.1.1.2.).



**Figura V.4.1.1.2.** Diagrama esquemático de un accesorio de muestreo ATR horizontal, que ilustra los parámetros de importancia para la adquisición espectral (I= radiación Incidente; R= radiación Reflejada).

Aunque la reflexión total interna se produce en la interface muestra/IRE, la radiación (onda evanescente) penetra una distancia corta ( $d_p$ ) en la muestra (dependiendo de la longitud de onda,  $\lambda$ , de la radiación incidente), siendo absorbida por ésta. Se obtiene así, un espectro de absorción de la muestra en contacto con el IRE, el cual depende de una serie de parámetros incluyendo el ángulo de incidencia  $\theta$ , los índices de refracción del IRE ( $n_1$ ) y la muestra ( $n_2$ ), (Ec. V.4.1.1.2). La profundidad de penetración se define como la distancia requerida para que la amplitud del campo eléctrico descienda  $10^{-1}$  veces su valor en la superficie.

$$d_p = \frac{\lambda}{2 \cdot \pi \cdot n_1 \cdot \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \quad (\text{Ec. V.4.1.1.2})$$

La luz infrarroja incidente pasa a través del IRE que es ópticamente más denso que el medio donde se encuentra la muestra, y se refleja en la superficie de contacto entre ambos. La luz que se propaga a través del IRE (que es un medio delgado y no activo ópticamente) forma una onda estacionaria perpendicular a la superficie de reflectancia total. Así, si la muestra absorbe radiación, la onda que se propaga e interacciona con la muestra y se convierte en *atenuada*. La reflectancia de la onda atenuada se puede expresar como:

$$R = 1 - \alpha \cdot d_e \quad (\text{Ec.V.4.1.1.3})$$

Donde  $d_e$  es el espesor de la capa eficaz y  $\alpha$  el coeficiente de absorción (o absortividad). La pérdida de energía en la onda de refracción se denominará reflectancia total atenuada. Para múltiples ( $N$ ) reflexiones, la reflectancia total o potencia reflejada,  $R^N$ , se expresa como:

$$R^N = (1 - \alpha \cdot d_e)^N \quad (\text{Ec.V.4.1.1.4})$$

con el aumento de pérdidas por reflexión en proporción al número de reflexiones. Donde  $\alpha \cdot d_e \ll 1$ , la ecuación anterior puede expresarse de la siguiente manera:

$$R^N \approx (1 - N \cdot \alpha \cdot d_e)^N \quad (\text{Ec.V.4.1.1.5})$$

El espesor de capa efectiva,  $d_e$ , es una medida de la fuerza del acoplamiento entre la onda y la muestra, y se define como el espesor requerido en mediciones de transmisión para obtener la misma absorbancia que a partir de una única reflexión en la fase límite de un medio:

$$d_e = a / \alpha \quad (\text{Ec.V.4.1.1.6})$$

donde el parámetro de absorción,  $a$ , se define como la pérdida de reflexión por reflexión:

$$a = (100 - R)\% \quad (\text{Ec.V.4.1.1.7})$$

Las principales ventajas de la utilización de la ATR-FTIR frente a la espectroscopia FTIR son[18,19]:

- La muestra no necesita de ninguna preparación ni alteración previa a la medición frente al FTIR en el que debe confeccionarse una pastilla de la muestra mezclada con KBr, lo que se traduce en algunas ventajas del ATR-IR frente al FTIR en modo transmisión:

a) Una mayor facilidad de análisis, la muestra se analiza directamente. La muestra puede estar en forma de polvo, pasta o gel.

b) Menor tiempo de análisis, se ahorra el tiempo de preparación de la muestra. Las muestras en polvo y las películas flexibles no requieren preparación, y menos aún los líquidos, que basta aplicarlos al cristal; pero los sólidos muy cristalinos deben triturarse antes.

c) Menor coste económico al no utilizarse KBr, prensa, balanza, etc.

d) Mayor fiabilidad en los resultados: al no manipularse la muestra esta no se contamina, ni se transforma o altera (como por ejemplo puede suceder cuando se prensa para preparar una pastilla con el KBr) y puede reutilizarse para repetir tantas veces como se quiera el análisis o bien ser utilizada en otras técnicas.

e) Como la reflexión total de la radiación se produce varias veces en la interface IRE/muestra, se aumenta la intensidad de las bandas de absorción. Esto es útil cuando la muestra absorbe poco la radiación infrarroja. Además, dada su corta profundidad de penetración, proporciona información de la composición superficial del material, de ahí su aplicación en catálisis.

Una desventaja de la técnica ATR-FTIR frente a la técnica de FTIR en modo transmisión es que es necesaria una mayor cantidad de muestra, unos 20 mg frente a 2mg en la técnica de transmisión.

•Además, en la técnica FTIR en modo transmisión se pueden presentar algunos problemas inherentes a la preparación de las pastillas:

a) Variación de la humedad de la muestra e incluso de compuestos hidratados. Es muy habitual calentar las muestras o pastillas para limitar el agua presente en la muestra ya que el KBr es higroscópico, lo que puede alterar la propia naturaleza de la muestra.

b) Posibles reacciones de la muestra con el KBr (intercambio del K-NH) que alteran la naturaleza de la muestra.

c) Problemas con la relación KBr/muestra y con la presión ejercida en la compresión del pellet.

Respecto a los materiales más adecuados para fabricar el IRE cristal de ATR, tienen que tener un índice de refracción lo más alto posible (para que sea mayor que el de la mayoría de las muestras) y ser insolubles en el disolvente que se use (particularmente, en agua). Los materiales que más se emplean son el diamante, el seleniuro de zinc (ZnSe) y el germanio. Podemos decir que, de éstos, el diamante sería el material ideal si no fuese porque es caro. Es resistente a las rayaduras, pH extremos y oxidantes y reductores. A veces se usa en forma de película para proteger otro tipo de cristales, como los de ZnS. El germanio tiene la ventaja de que su índice de refracción es altísimo (4,0 a  $1000\text{ cm}^{-1}$ ). Para las aplicaciones de rutina se suele emplear el ZnSe, con la precaución de no rayarlo ni someterlo a agentes complejantes como el amoníaco ni a ácidos o bases fuertes. Un material con buen índice de refracción pero más resistente que el anterior es un tipo de cristal de As, Ge y Se. Otros posibles materiales son el telururo de cadmio (CdTe), el zafiro ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) o el dióxido de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ).



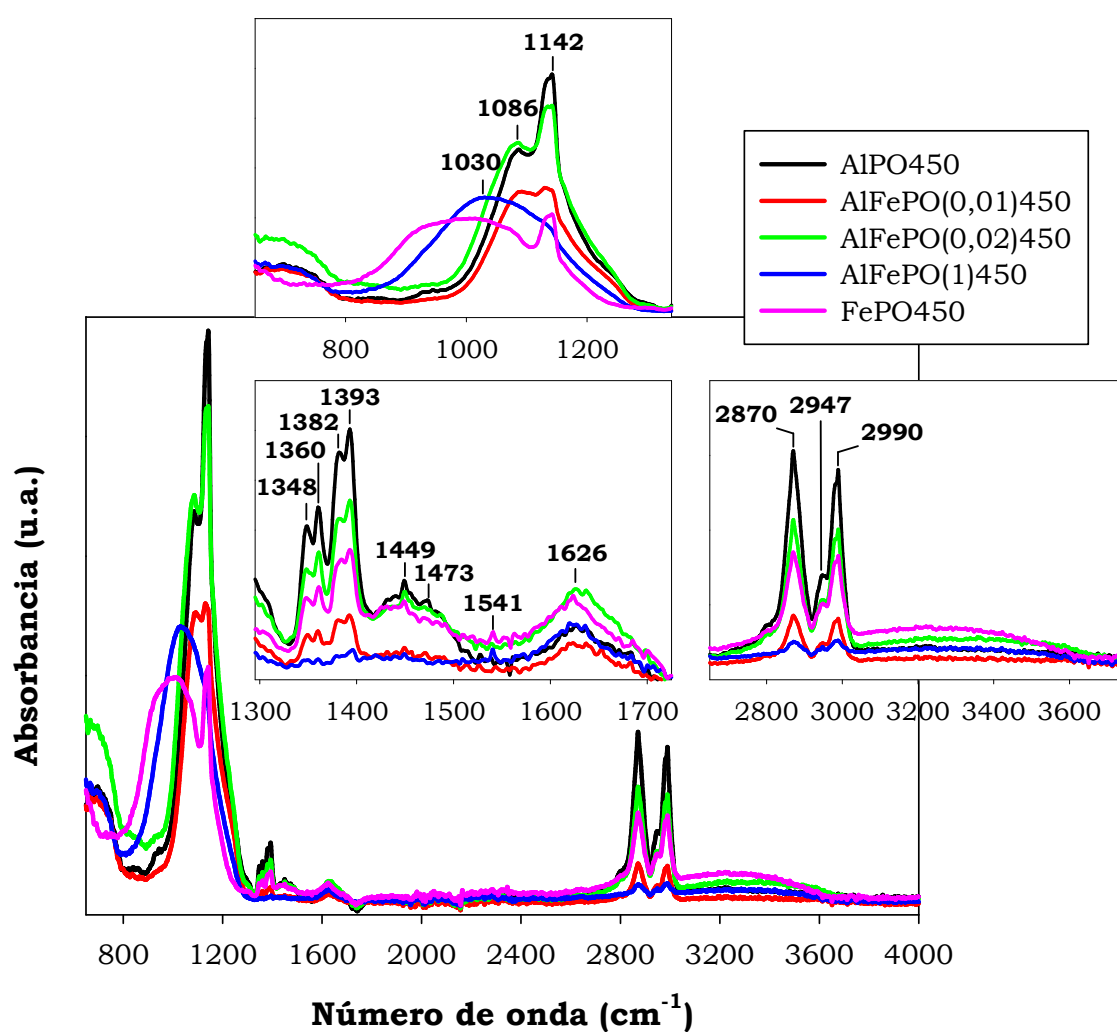
#### **V.4.1.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

Los espectros infrarrojos de reflexión total atenuada con transformadas de Fourier (ATR-FTIR) se han llevado a cabo a temperatura ambiente en un espectrómetro infrarrojo PerkinElmer modelo Spectrum100, equipado con un dispositivo de reflectancia total atenuada (SpectraTech). Los espectros se han registrado en un intervalo de número de onda de  $650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  en forma de absorbancia. En todos los casos se han efectuado 16 barridos, que se adicionan por transformadas de Fourier, y con resolución de  $8\text{ cm}^{-1}$ . Se ha empleado como IRE (Elemento de Reflexión Interna) un cristal de ZnSe, capaz de barrer un rango espectral de  $20000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ , con un índice de refracción  $n = 2,4$  y una profundidad de penetración de  $1,66\text{ }\mu\text{m}$ .

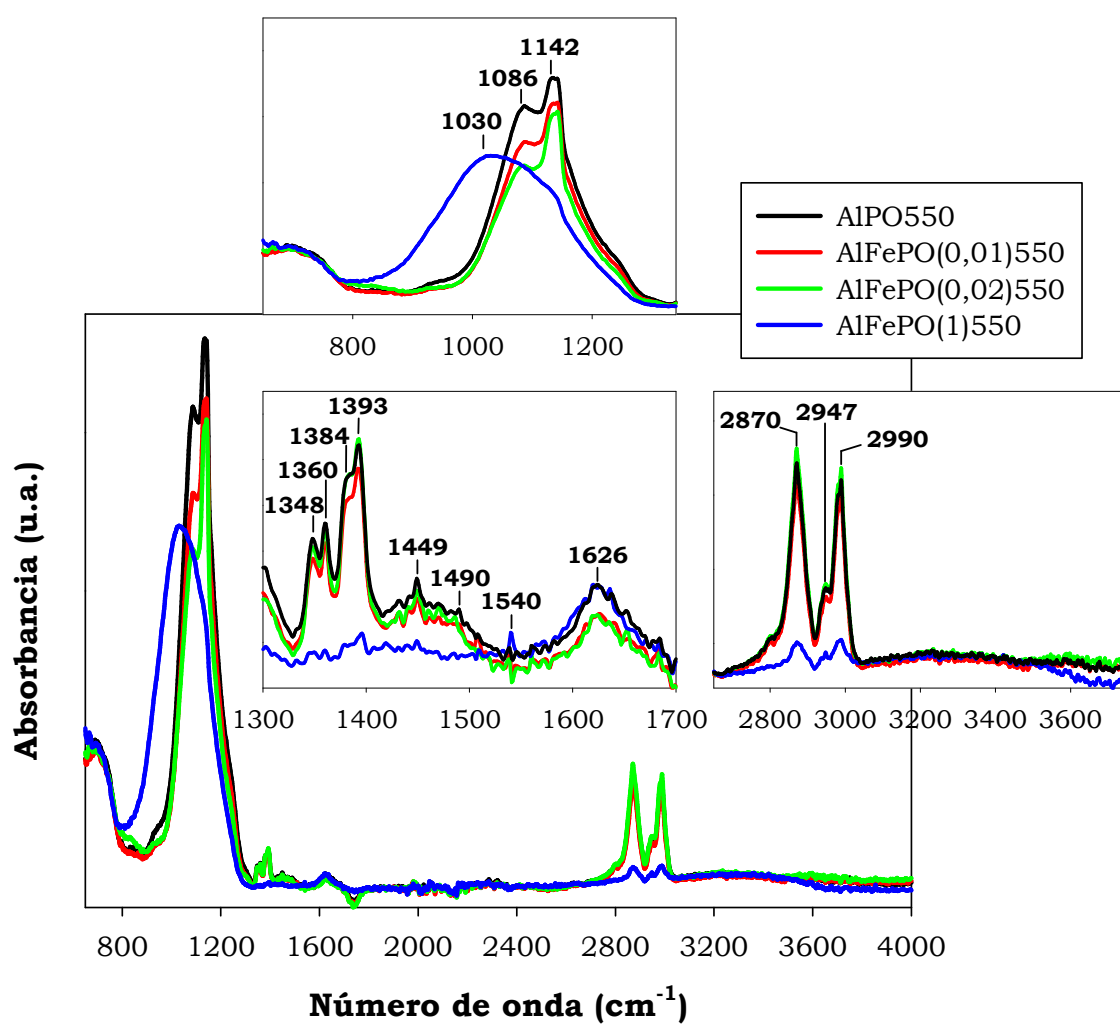
#### **V.4.1.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN**

En las Figuras V.4.1.3.1, V.4.1.3.2 y V.4.1.3.3, se muestran los espectros ATR-FTIR de los sistemas catalíticos coprecipitados calcinados a  $450^{\circ}\text{C}$ ,  $550^{\circ}\text{C}$  y  $650^{\circ}\text{C}$  respectivamente.

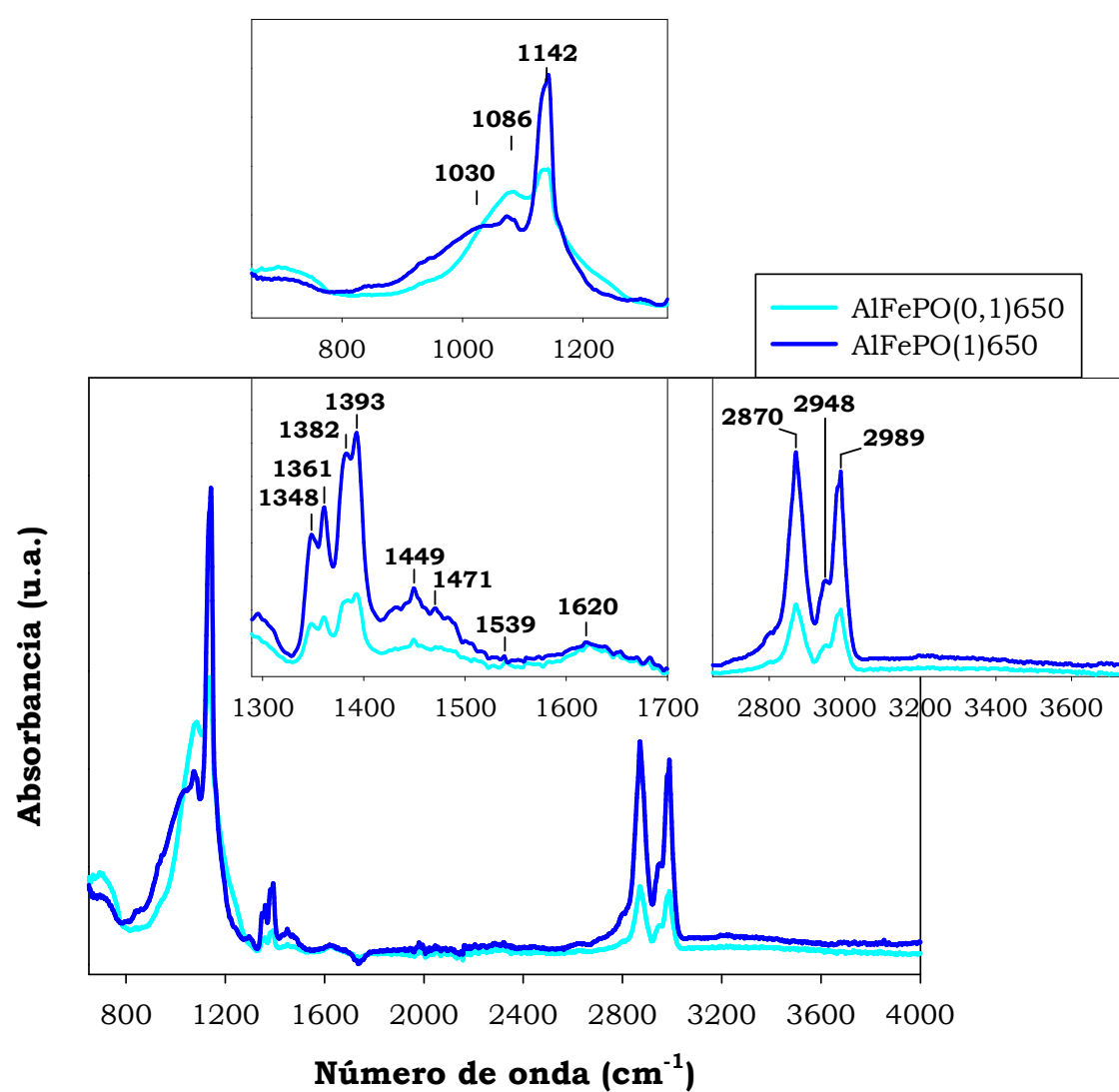
Como puede observarse, todos los sistemas, con independencia del tratamiento térmico, presentan espectros ATR-FTIR muy similares. Para facilitar el análisis de los mismos, se han representado, junto al espectro de los sistemas calcinados a distintas temperaturas entre  $800\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ , tres zonas o intervalos de número de onda:  $800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ ,  $1300\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  y  $2800\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  ampliados por separado.



**Figura V.4.1.3.1.** Espectros ATR-FTIR de los sistemas catalíticos coprecipitados calcinados a 450°C.



**Figura V.4.1.3.2.** Espectros ATR-FTIR de los sistemas catalíticos coprecipitados calcinados a 550°C.



**Figura V.4.1.3.3.** Espectros ATR-FTIR de los sistemas catalíticos coprecipitados calcinados a 650°C.

Las bandas de absorción características de casi todos los grupos funcionales en la espectroscopia infrarroja se encuentran entre 800 y 4.000  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros de infrarrojo ATR-FTIR se representan como gráficas de absorbancia frente a número de onda.

Como puede observarse en las gráficas anteriores, en la región comprendida entre 800-1200  $\text{cm}^{-1}$  de todos los sistemas analizados, aparecen tres bandas de absorción, dos más agudas e intensas a 1142  $\text{cm}^{-1}$  y 1086  $\text{cm}^{-1}$ , que se pueden asignar a las vibraciones de tensión asimétrica ( $\gamma_{\text{as}}$ ) y simétrica ( $\gamma_{\text{s}}$ ) del enlace P=O respectivamente [20]. Las bandas anchas que aparecen entre 800-1030  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a la vibración de tensión simétrica y asimétrica de los enlaces P-O-P del grupo  $\text{PO}_4^{3-}$  tetraédrico (ortofosfato 1100-1000  $\text{cm}^{-1}$ ) [21], aunque, teniendo en cuenta la anchura de la banda en todos los catalizadores, no se puede descartar que en ella no se incluya alguna componente debida a la presencia de grupos pirofosfato ( $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ) ( $\gamma_{\text{as}} = 1150-1000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma_{\text{s}} = 1000-950 \text{ cm}^{-1}$ ). Las bandas más débiles, correspondientes a vibración de tensión de los enlaces Al-O en los grupos  $\text{AlO}_4$  (720  $\text{cm}^{-1}$ ), P-O-Fe (850-890  $\text{cm}^{-1}$ ), P-O-P (900-950  $\text{cm}^{-1}$ ), Fe-O, (650-990  $\text{cm}^{-1}$ ) [22], aparecen solapadas y difícilmente apreciables debido a la coincidencia en esa zona con la banda ancha y más intensa debida a las vibraciones internas correspondientes al grupo  $\text{PO}_4^{3-}$  anteriormente mencionada, y que abarca toda esa región. Además, la banda a 1142  $\text{cm}^{-1}$  también puede asignarse a la vibración de tensión del enlace P-O-Al [22].

En cuanto a la región comprendida entre los 1300-1700  $\text{cm}^{-1}$ , se observa que aparecen dos bandas anchas entre 1300-1400  $\text{cm}^{-1}$ , que se

pueden desdoblar a su vez, cada una, en dos picos muy próximos, uno a  $1393\text{ cm}^{-1}$  y otro a  $1382\text{ cm}^{-1}$ , y los picos a  $1360\text{ cm}^{-1}$  y  $1348\text{ cm}^{-1}$  próximos de la segunda banda, que se pueden asignar a la tensión asimétrica y simétrica del enlace del grupo P-O, respectivamente. La banda pequeña y ancha que aparece en todos los sistemas en torno a  $1620\text{-}1626\text{ cm}^{-1}$ , puede deberse a la flexión del enlace O-H debido al agua de hidratación ambiental [23].

En cuanto a la región comprendida entre  $2800\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ , se observa entre  $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  tres picos intensos a  $2870\text{ cm}^{-1}$ ,  $2947\text{ cm}^{-1}$  y  $2990\text{ cm}^{-1}$  que se pueden asignar al estiramiento del enlace O-H de grupos hidroxilo superficiales, tanto de especies Al-OH (con átomos de Al en coordinación tetraédrica) o Fe-OH y también a grupos superficiales P-OH no enlazados por puentes de hidrógeno. Finalmente, entre  $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda ancha y poco intensa, que disminuye en intensidad con el aumento de la temperatura de calcinación, que es asignada a la tensión del enlace O-H del agua de hidratación [23].

La intensidad de la absorción de radiación infrarroja tiene relación directa con la magnitud del momento dipolar de manera que cuanto mayor es el momento dipolar más intensa es la absorción. Por ejemplo, la absorción infrarroja de los enlaces P=O es más intensa que la de los enlaces P-OH porque los enlaces P=O son más polares. Del mismo modo, la polaridad del enlace P-OH sería mayor que la del enlace Fe-OH y ésta mayor que la del enlace P-O-Al, y ésta igual aproximadamente a la del enlace Al-OH.

## **V.4.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE REFLEXIÓN DIFUSA CON TRANSFORMADAS DE FOURIER (DRIFT)**

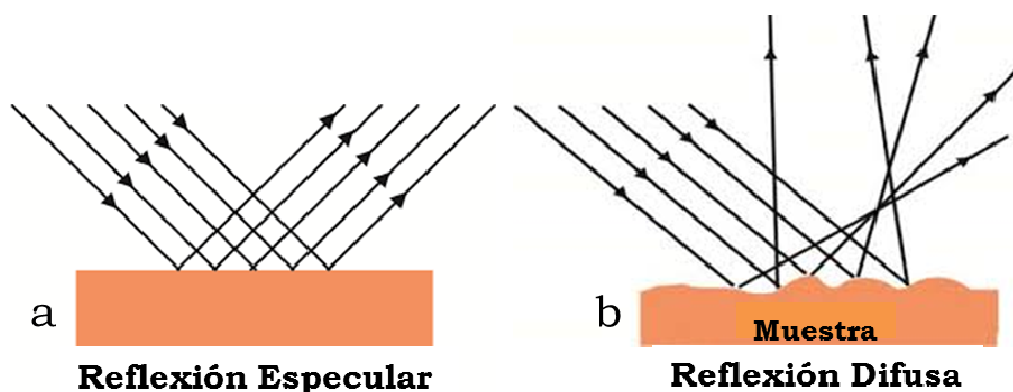
### **V.4.2.1.- INTRODUCCIÓN [24]**

En los últimos años se está usando una nueva técnica de espectroscopia IR denominada “de reflexión difusa por transformada de Fourier” o DRIFT derivado de sus siglas en inglés. Esta es una excelente herramienta para el análisis de muestras en polvo o materiales cristalinos en el rango espectral de infrarrojo medio y cercano. Como en los análisis de transmisión, generalmente antes de la medida las muestras deben ser molidas y mezcladas con sales cristalinas invisibles a la radiación IR, (como el bromuro potásico KBr). No obstante, en la reflexión difusa o DRIFT no son necesarios los procesos de

pretratamiento de muestra de prensado para obtener pastillas, ahorrando con ello gran cantidad de tiempo.

Una de las mayores ventajas de la reflexión difusa es la posibilidad de realizar estudios térmicos en catalizadores.

La reflexión difusa se basa en el fenómeno de la reflexión. El fenómeno especular está regido por las ecuaciones de Fresnel en las que se establece que la intensidad de la radiación reflejada en relación a la incidente depende de los índices de refracción de los medios sobre los que interactúa la radiación (aire y muestra). Para una superficie irregular formada por pequeñas superficies orientadas en todos los ángulos posibles, la reflexión global se produce en todas las direcciones (reflexión difusa), Figura V.4.2.1.1. Cuando se trata de partículas, la capa superficial de éstas puede ser atravesada por la radiación y producirse la reflexión, refracción o dispersión del haz incidente en el interior de la muestra. Si además las partículas absorben parte de la radiación, la radiación proyectada desde la muestra se verá disminuida en función de la ecuación de Lambert-Beer.



**Figura V.4.2.1.1.** Representación esquemática de una (a) Reflexión especular realizada por una superficie especular o cristalina ideal; (b) Representación esquemática de la Reflexión Difusa real que se produce sobre la superficie irregular de un catalizador.



La determinación del camino óptico es muy compleja en estos casos. Sin embargo, según la teoría de la reflexión difusa de Kubelka-Munk junto con la ley de Lambert-Beer, si asumimos una capa en la interfase completamente opaca y de grosor infinito, entonces se cumple:

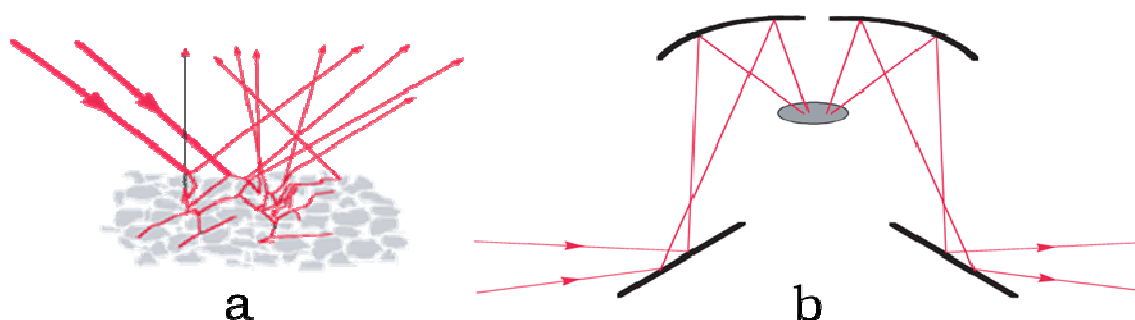
$$c = \text{cte} + \frac{s}{\epsilon} \cdot \log \frac{1}{R} \text{ (Ec.V.4.2.1.1)}$$

donde “c” es la concentración; “s” es la constante de dispersión; “ε” es el coeficiente de extinción molar; “R” es la reflexión.

Así se llega a una expresión que relaciona la concentración de la muestra y la radiación medida en el espectro. En este caso debe tenerse en cuenta que s no es constante y depende del tamaño de partícula y del contenido de humedad. Un aumento en el tamaño medio de la partícula conlleva una reducción de la dispersión y, consecuentemente, un aumento de la profundidad de penetración de la radiación en la materia, y por lo tanto un incremento de  $\log (1/R)$ . Debido a que s depende a su vez de la longitud de onda de la radiación, el incremento de R no es constante a lo largo del espectro. La presencia de agua no solo afecta al espectro IR por la presencia de bandas de absorción características, sino porque también se introduce una variación del índice de refracción del medio. Es por esta razón por la que se debe de trabajar con un grado de humedad constante, pero aun así la incertidumbre en este parámetro se traslada al valor de s y dificulta el análisis cuantitativo.

El sistema para espectroscopia DRIFT consta de 6 espejos, dos de los cuales son elipsoidales. Mientras el primero de ellos focaliza el haz

sobre la muestra, otro recolecta la radiación difusa reflejada por ésta y la dirige al detector, Figura V.4.2.1.2.



**Figura V.4.2.1.2.** (a) Representación esquemática de la reflexión difusa producida por un material catalítico sólido en estado de polvo; (b) Representación esquemática de un dispositivo DRIFT.

La profundidad de la muestra en el portamuestras debe ser mayor que la profundidad de penetración del haz de radiación IR en la muestra; en caso contrario, la radiación no será reflejada desde la superficie. La calidad de los espectros DRIFT depende fuertemente del tamaño de las partículas, de la concentración y de las características de la muestra. Las partículas de tamaños mayores reflejan más eficientemente la radiación, dificultando una buena interacción con los compuestos orgánicos presentes en la superficie de las partículas de las capas más internas de la muestra, por lo que las muestras deben ser molidas antes del análisis obteniéndose así cristales menores y más homogéneos.

#### **V.4.2.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

Los espectros infrarrojos de reflexión difusa (DRIFT) se han llevado a cabo en un espectrómetro infrarrojo Bomem MB-3000, equipado con una “cámara ambiental” (SpectraTech), que incluye un dispositivo de reflexión difusa (SpectraTechCollector). Los espectros se han registrado en un intervalo de número de onda de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  en forma de absorbancia. En todos los casos se han efectuado 256 barridos, que se adicionan por transformadas de Fourier, y con resolución de 8  $\text{cm}^{-1}$ .

Las muestras se han preparado por disolución en bromuro potásico, mezclando 0.170 g de sólido con KBr (al 15% en peso, es decir, en proporción 15:85), que se utiliza como referencia. Antes de proceder a registrar el espectro DRIFT de los catalizadores, se realiza una medida de referencia con KBr puro calentado durante 30 minutos a una temperatura de 300°C, con el fin de eliminar gases fisisorbidos, principalmente agua.

El grado de hidratación del material es un factor crítico al examinar la región de vibración de tensión OH del espectro (3200-3400  $\text{cm}^{-1}$ ), por lo que la utilización de tratamientos térmicos de la muestra facilita la observación en esta zona del espectro. Con este fin, antes de proceder a la medida de cada muestra de catalizador, se han tratado térmicamente durante 1 hora a 300°C (temperatura inferior a la de calcinación de los catalizadores) en un flujo de nitrógeno (50  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), antes de adquirir el espectro, eliminándose así, las posibles moléculas gaseosas fisisorbidas, principalmente agua.

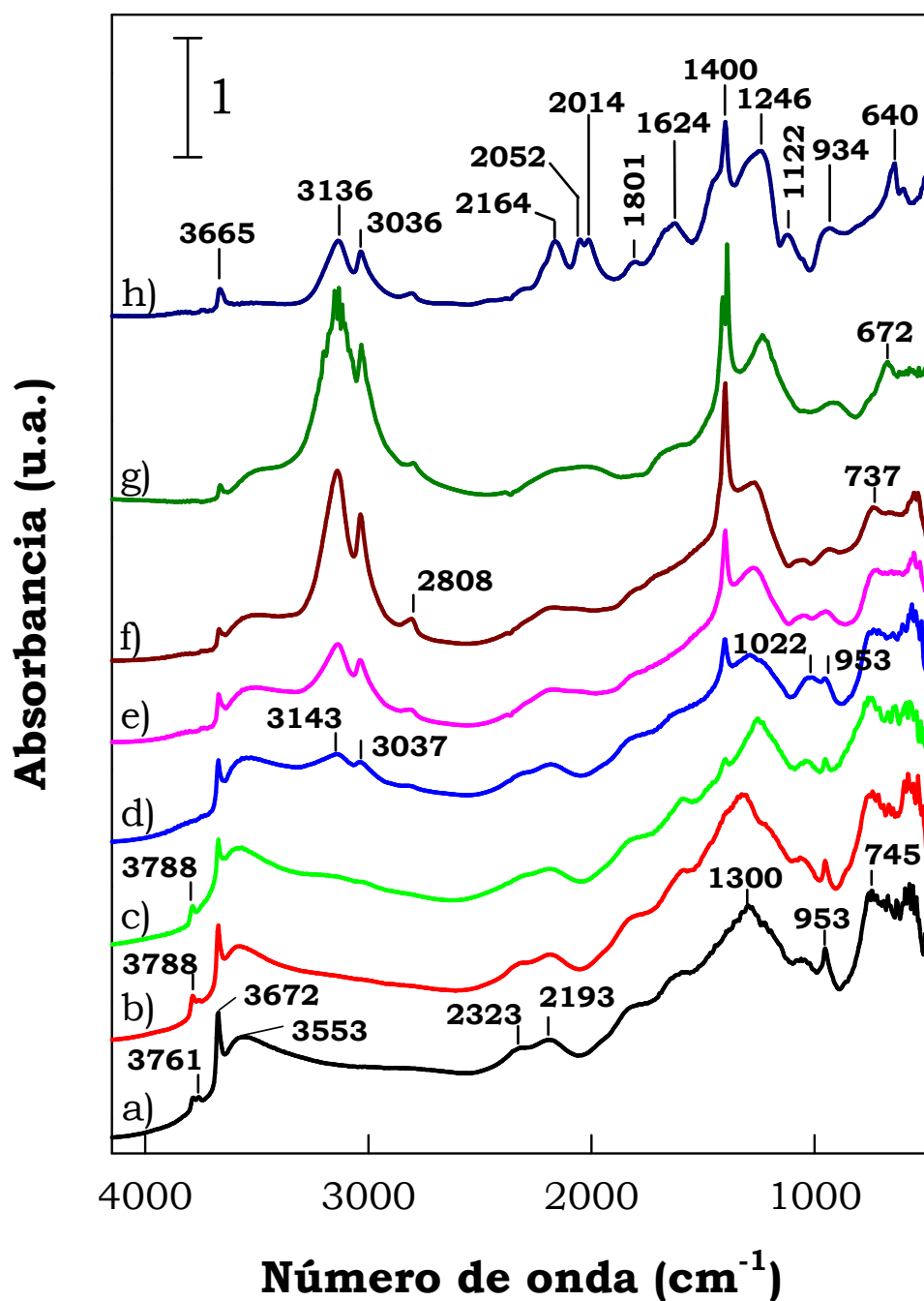
### **V.4.3. RESULTADOSEXPERIMENTALES**

En la Figura V.4.3.1 se muestran los espectros DRIFT de los sistemas catalíticos coprecipitados binarios calcinados a 450°C y a 650°C, así como el fosfato de aluminio simple calcinado a 450°C. En general, los espectros obtenidos para los sólidos calcinados a 550°C no cambian con respecto a los obtenidos para los sólidos calcinados a 450°C. Del mismo modo, los espectros de los sistemas impregnados, son muy similares a los correspondientes sistemas binarios obtenidos por coprecipitación.

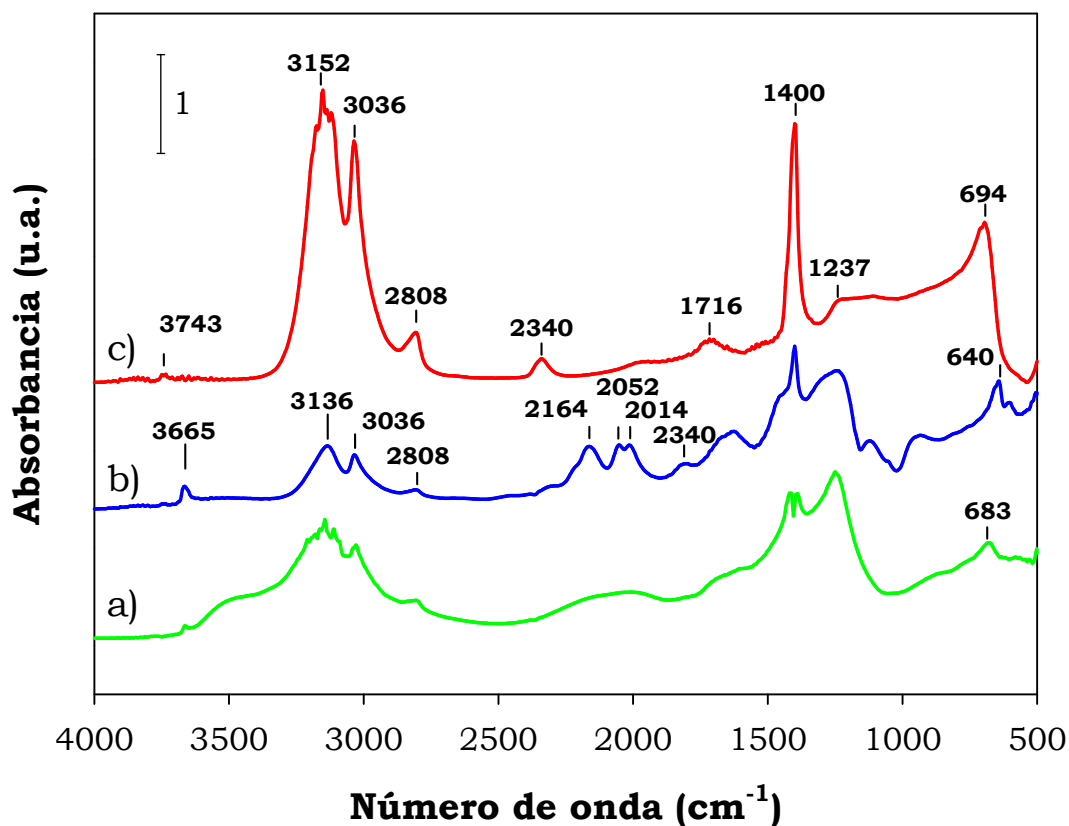
Como puede verse en la Figura V.4.3.1., en la región de vibración de tensión del grupo OH ( $4000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ ), todos los sólidos exhiben una banda fuerte en torno a  $3670\text{ cm}^{-1}$  que generalmente se asigna a grupos P-OH aislados, no unidos o enlazados entre sí, así como una banda ancha centrada en torno a  $3550\text{ cm}^{-1}$  asignada a grupos hidroxilo superficiales, más probablemente grupos P-OH, unidos por puentes de hidrógeno [25,26]. Ambas bandas, disminuyen en intensidad y se desplazan ligeramente hacia valores más bajos de número de onda, conforme el contenido de hierro de los catalizadores va aumentando. Además, los espectros de los sistemas  $\text{AlFePO}(0,01)450$  y  $\text{AlFePO}(0,02)450$  mostraron una banda mucho más pequeña a  $3788\text{ cm}^{-1}$ , que también aparece en el espectro de fosfato de aluminio a  $3761\text{ cm}^{-1}$ , que se asigna a grupos Al-OH superficiales con átomos de Al en coordinación tetraédrica [26]. Esta banda no aparece en los espectros de los sistemas binarios con contenidos en hierro más altos,  $\text{AlFePO}(0,1)650$  y  $\text{AlFePO}(1)$ , en los cuales aparece una banda ancha con dos picos entre  $3200\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ , cuya intensidad se incrementa conforme el contenido en hierro y la temperatura de calcinación aumentan. Esta banda, que también aparece en el espectro del

FePO<sub>4</sub>50, podría ser asignada a grupos OH unidos a especies de hierro superficiales (Fe-OH y/o FeOOH). Los valores más bajos de número de onda a los que se produce esta banda ancha de absorción, indican que podrían tener lugar fuertes enlaces por puentes de hidrógeno entre dichos grupos OH superficiales. La existencia de tales especies de hierro, podría estar de acuerdo con el exceso de hierro superficial existente en estos sólidos, tal y como indicaron los resultados de los análisis por EDX. Además, estas especies, y en consecuencia, la intensidad de esta banda, disminuyen debido a la deshidroxilación que podría tener lugar conforme se incrementa la temperatura de calcinación, tal como puede observarse en la Figura V.4.3.1, comparando la intensidad de dicha banda en el espectro del fosfato de hierro calcinado a 650°C (Figura V.4.3.1. (h)), y a 450°C (Figura V.4.3.1. (g)). De hecho, el fosfato de hierro calcinado a 650°C es cristalino, de acuerdo con el diagrama de difracción de rayos X obtenido para este sistema.

Por otra parte, con respecto a las señales en la región de vibración del esqueleto (por debajo de 2500 cm<sup>-1</sup>), aparecen bandas comprendidas entre 1400 y 500 cm<sup>-1</sup> en los espectros de todos los sólidos, debidas a las vibraciones de enlace de los grupos fosfato tetraédricos (PO<sub>4</sub>) y M-O (M = Al, Fe) [26-28]. Por lo tanto, la banda débil en torno a 740 cm<sup>-1</sup> se puede asignar a los enlaces Al-O en combinación con los enlaces P-O [26,28], mientras que la banda débil en torno a 650 cm<sup>-1</sup> podría corresponder a la vibración Fe-O [27]. De hecho, esta última banda junto con la que aparece a 1400 cm<sup>-1</sup> se produjo en el espectro de un Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial calcinado a 400°C (Figura V.4.3.2), en el que también aparecieron las bandas anteriormente mencionadas entre 3200-3000 cm<sup>-1</sup>.



**Figura V.4.3.1.** Espectros “DRIFT” de los sistemas: a)  $\text{AlPO}_4$ , b)  $\text{AlFePO}(0,01)_4$ , c)  $\text{AlFePO}(0,02)_4$ , d)  $\text{AlFePO}(0,1)_4$ , e)  $\text{AlFePO}(1)_4$ , f)  $\text{AlFePO}(1)_6$ , g)  $\text{FePO}_4$  y h)  $\text{FePO}_6$ .



**Figura V.4.3.2.** Espectros “DRIFT” de los sistemas: a) FePO450, b) FePO650, c) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>400.

Además, según Stefanovsky y col. [29], el incremento en el grado de cristalinidad de los materiales observado con el aumento de la temperatura de calcinación, contribuye al estrechamiento de las bandas de absorción y a la formación de constituyentes estructurales por separado orto- y pirofosfato, atribuidos a la cristalización parcial del material, y observable en la banda a  $1122\text{ cm}^{-1}$  que aparece en el sistema FePO650 y que puede estar solapada o englobada dentro de otra banda más ancha en los sistemas catalíticos FePO450 y AlFePO(1)650, (región  $1140\text{-}1170\text{ cm}^{-1}$ ), atribuibles a unidades pirofosfato.





## **V.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN**

### **V.5.1 INTRODUCCIÓN [30]**

Al igual que la espectroscopia IR, la espectroscopia Raman proporciona información química y estructural del material. Esta técnica se basa en el análisis de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático (un láser normalmente). La mayoría de la radiación es dispersada por la muestra a la misma longitud de onda del láser incidente en un proceso denominado dispersión de Rayleigh. Sin embargo, una pequeña proporción de la radiación incidente –aproximadamente un fotón de cada millón– es dispersado en una longitud de onda diferente a la longitud de onda original del láser, es decir, una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente.

Hoy día, gracias al láser y la microelectrónica, la espectroscopia Raman se ha convertido en una técnica muy versátil y poderosa [31]. El láser permite disponer de una radiación excitatriz monocromática y muy intensa lo que hace que los picos Raman sean más intensos.

La introducción de la técnica “FT-Raman” (Fourier Transform Raman) se ha realizado de forma rápida y gradual debido a las grandes ventajas que presenta en relación con la espectroscopia Raman convencional. La incorporación de las transformadas de Fourier en los equipos Raman, como en otras técnicas instrumentales, permite que los espectros puedan ser acumulados, mejorando la relación señal/ruido. No obstante, su principal ventaja es obtener espectros con menos fluorescencia, una de las limitaciones sobre todo con muestras reducidas. En este sentido, se han desarrollado nuevos instrumentos que trabajan con fuentes láser de Nd:YAG en el IR cercano.

Esta técnica es complementaria con la espectroscopia infrarroja, presentando ciertas ventajas respecto a esta última para el estudio de determinadas superficies sólidas [32]. Entre dichas ventajas se pueden enumerar:

- ♦ Muestras en las que existe agua constitucionalmente adsorbida, y que presentan dificultad para su estudio por “DRIFT”, pueden ser analizadas por “FT-Raman” sin ningún problema, pues el agua es prácticamente inactiva en esta última técnica.
- ♦ La espectroscopia Raman es más apropiada para el estudio de superficies polares.
- ♦ Las muestras a analizar por espectroscopia Raman no requieren ninguna preparación.

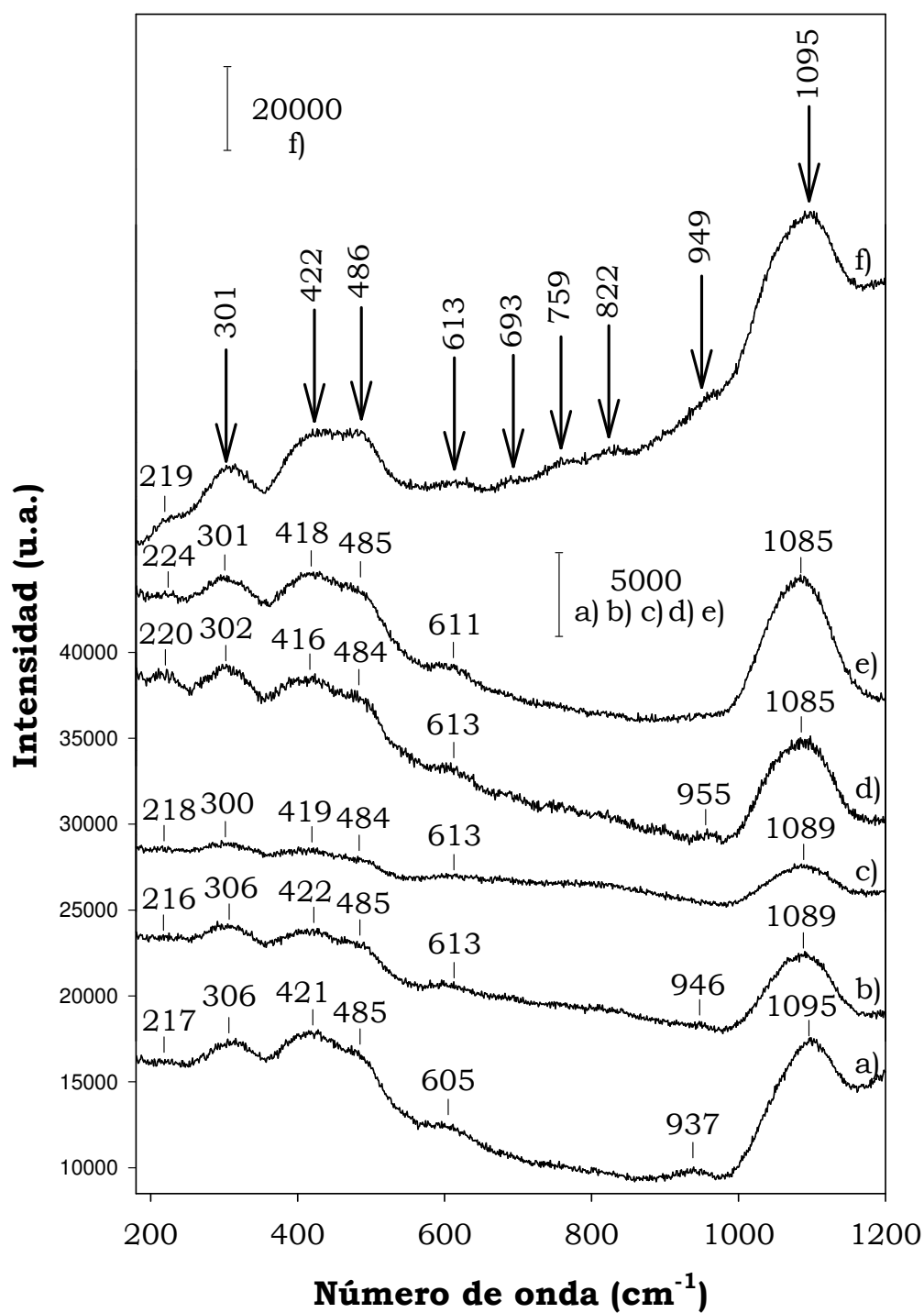
- ◆ Análisis no destructivo, por lo que la muestra mantiene su estructura química y/o composición.
- ◆ Análisis no intrusivo, permitiendo que la muestra mantenga la integridad física (no es necesario su disolución, mezcla con otros componentes o tamizado).
- ◆ Relación proporcional entre la intensidad de la señal y la concentración de la muestra.
- ◆ No interferencia del CO<sub>2</sub> ni H<sub>2</sub>O atmosféricos.

### **V.5.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

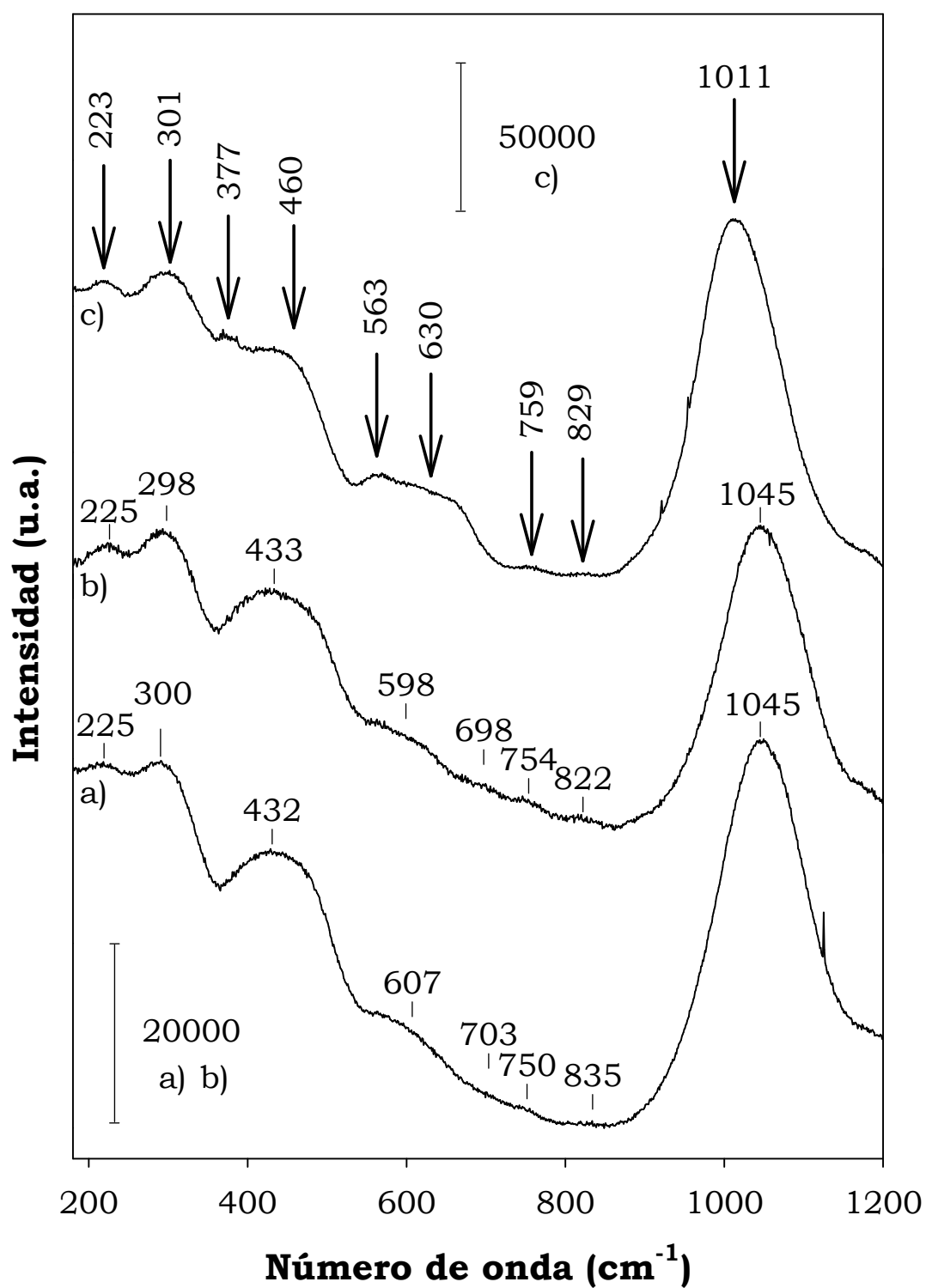
Los espectros Raman de los catalizadores se han llevado a cabo en un espectrofotómetro RenishawinViaRaman, utilizando como radiación de excitación un láser de Nd:YAG(granate de ytrio y aluminio dopado con neodimio triplemente ionizado)que emite a 532nm y una rejilla de 1200lineas/mm. El poder del láser fue ajustado a un 1% con un tiempo de exposición de 10s después de 10 acumulaciones. Todos ellos están registrados en un intervalo de número de onda que oscila entre 150 y 1200cm<sup>-1</sup>.

### **V.5.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN**

Los espectros Raman de los sistemas coprecipitados de menor contenido en hierro se muestran representados en la Figura V.5.3.1, y en la Figura V.5.3.2 se han representado los espectros Raman de los sistemas coprecipitados de mayor contenido en hierro.



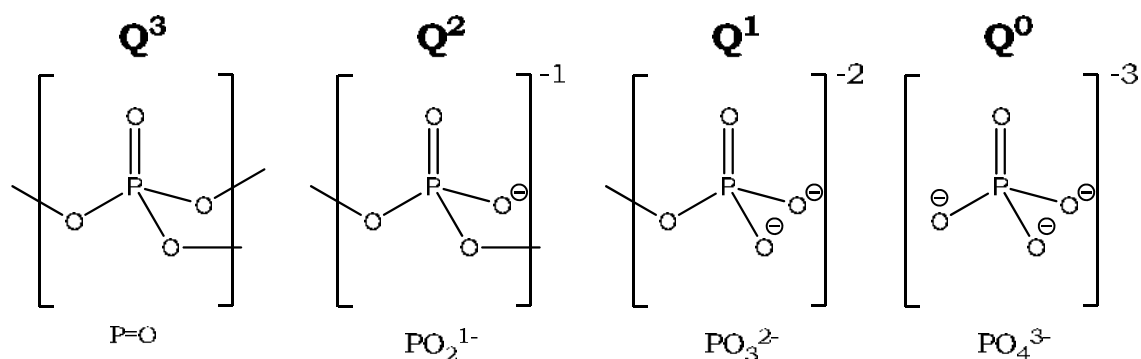
**Figura V.5.3.1.** Espectros Raman de los catalizadores: a) AlPO<sub>550</sub>; b) AlFePO(0,01)450, c) AlFePO(0,01)550, d) AlFePO(0,02)450, e) AlFePO(0,01)550 y f) AlFePO(0,1)650.



**Figura V.5.3.2.** Espectros Raman de los catalizadores: a) AlFePO(1)450; b) AlFePO(1)650, c) FePO450.

Dependiendo del número de átomos de oxígeno puente, los tetraedros de fosfato pueden describirse tal como se muestra en la Figura V.5.3.3 [33,34].  $Q^3$  denota una unidad estructural totalmente neutra polimerizada, mientras que  $Q^2$  es una estructura basada en cadenas y anillos y que tiene carga negativa.  $Q^1$  significa unidades tetraédricas compartiendo un vértice con carga -2 y  $Q^0$  significa tetraedros aislados con carga -3. La estructura del fosfato depende en gran medida de la relación O/P de la composición del fosfato [35]. El fosfato con una relación molar O/P de 2,5 consiste solamente en unidades  $Q^3$ , mientras que el fosfato con una relación molar O/P de 3,0 tiene enlaces  $Q^2$ . Estos fosfatos se llaman también ultrafosfatos y metafosfatos, respectivamente. El pirofosfato tiene una relación molar O/P de 3,5, consistiendo en  $Q^1$  como mayoría de las unidades estructurales. El ortofosfato contiene típicamente unidades  $Q^0$  aisladas con una relación molar O/P de 4,0. La composición química superficial de los sólidos sintetizados obtenida por EDX (recogida en la Tabla III.3.3.1, Capítulo III), indica que la relación molar O/P de todos los sólidos estudiados en la presente Memoria, están comprendidas entre 4,8 para el  $AlFePO(1)650$  y 5,6 para el  $AlFePO(0,02)450$ , por lo que cabe esperar una predominancia de estructuras tipo  $Q^0$ . La incorporación de iones metálicos en un fosfato de aluminio, provocaría la ruptura de los enlaces P-O-P y la formación de enlaces P-O-M (M: metal). La prevalencia de una especie Q en particular, depende de la naturaleza y concentración de los cationes presentes en el fosfato.

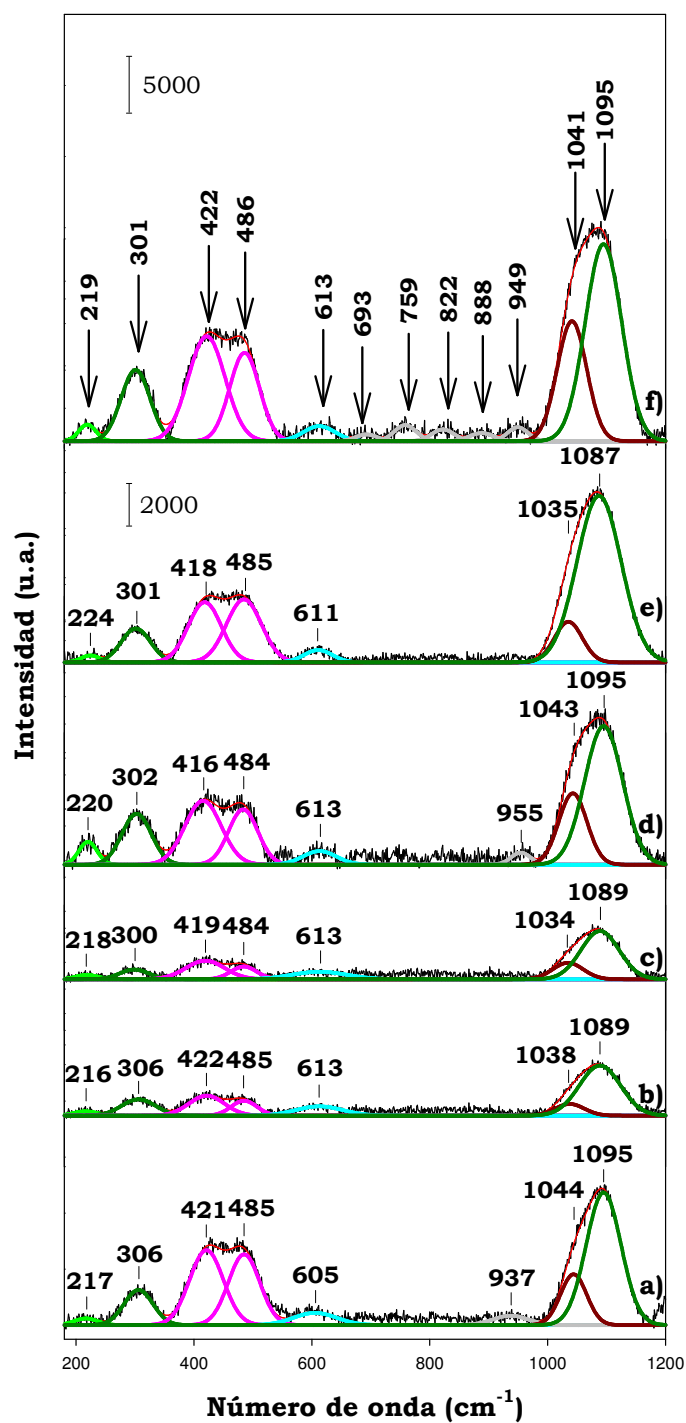
Los espectros Raman de los sólidos estudiados que aparecen en las Figuras V.5.3.1 y V.5.3.2, muestran unas características espectrales que están en concordancia con los datos observados y recogidos en la bibliografía para los sistemas basados en el fosfato de hierro [36-40].



**Figura V.5.3.3.** Tipos de tetraedro de fosfato que se pueden presentar en un fosfato:  $Q^3$  ultrafosfato,  $Q^2$  metafosfato,  $Q^1$  pirofosfato y  $Q^0$  ortofosfato.

Según se muestra en las Figuras V.5.3.1 y V.5.3.2, la similitud de los espectros Raman para los sistemas binarios Al-Fe-P-O analizados refleja la similitud en sus estructuras. También se observa un aumento de la intensidad de las señales conforme aumenta el contenido de hierro. Esto puede deberse a que los espectros Raman se han realizado con una fuente de excitación láser que emite a 532 nm, la cual está dentro del rango de las bandas de transferencia de carga de las especies de Fe (III).

Con la finalidad de verificar la contribución relativa de las unidades  $Q^0$ ,  $Q^1$  y  $Q^2$  en el rango espectral de 180-1200  $\text{cm}^{-1}$ , se han deconvolucionado los espectros Raman de todos los sistemas estudiados, utilizando el método de ajuste de picos gaussianos siguiendo la literatura [41,42] en sistemas basados en fosfato de hierro. La posición del pico y la anchura del pico en la semialtura (FWHM) se variaron hasta que se consiguió el mejor ajuste. Los espectros deconvolucionados se muestran en la Figura V.5.3.4 para los sistemas coprecipitados de menor contenido en hierro y en la Figura V.5.3.5 para los sistemas coprecipitados de mayor contenido en hierro.

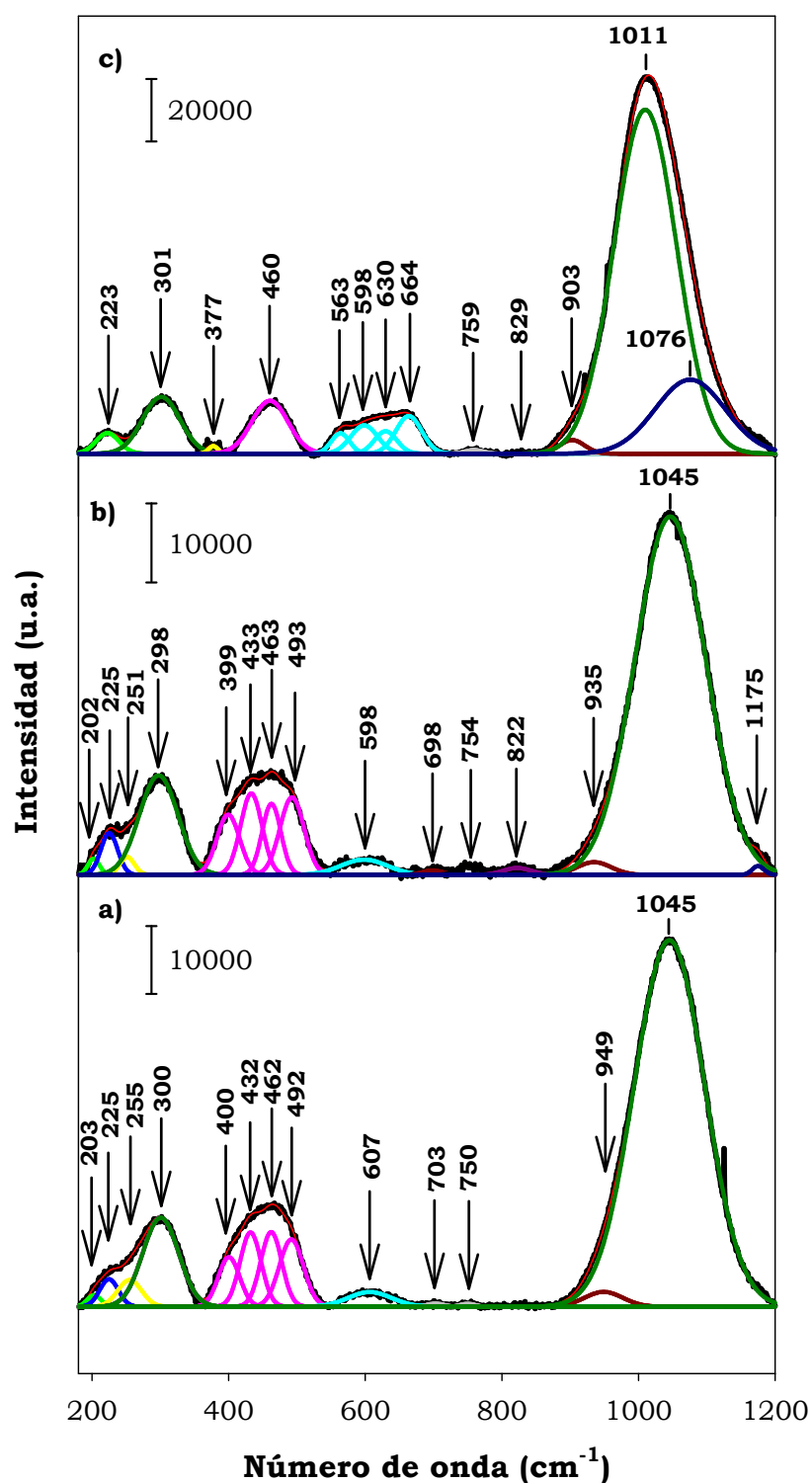


**Figura V.5.3.4.** Espectros Raman deconvolucionados de los sistemas a)  $\text{AlPO}_550$ , b)  $\text{AlFePO}(0,01)450$ , c)  $\text{AlFePO}(0,01)550$ , d)  $\text{AlFePO}(0,02)450$ , e)  $\text{AlFePO}(0,02)550$  y f)  $\text{AlFePO}(0,1)650$ .



**Tabla V.5.3.1.-** Posición del pico Raman en (cm<sup>-1</sup>) y áreas (%) de los picos obtenidos al deconvolucionar los espectros Raman de los sistemas coprecipitados de menor contenido en hierro.

AlPO <sub>5</sub> 50	AlFePO(0,01)450	AlFePO(0,01)550	AlFePO(0,02)450	AlFePO(0,02)550	AlFePO(0,1)650
217 (1,22 %)	216 (2,27 %)	218 (2,3 %)	220 (3,0%)	224 (0,91 %)	219 (1,35 %)
306 (7,94 %)	306 (12,05 %)	300 (6,71 %)	302 (10,8%)	301 (6,97 %)	301 (9,64 %)
421 (19,88 %)	422 (15,44 %)	419 (17,25 %)	416 (16,81 %)	418 (14,06 %)	422 (18,19 %)
485 (17,49 %)	485 (8,37 %)	484 (7,86 %)	484 (11,73 %)	485 (15,60 %)	486 (12,39 %)
605 (4,12 %)	613 (9,49 %)	613 (9,78 %)	613 (3,28 %)	611 (2,45 %)	613 (2,25 %)
-	-	-	-	-	693 (0,68 %)
-	-	-	-	-	759 (1,66 %)
-	-	-	-	-	822 (1,25 %)
-	-	-	-	-	888 (0,94 %)
937 (2,61 %)	-	-	955 (1,69 %)	-	949 (1,33 %)
1044 (10,42 %)	1038 (7,43 %)	1034 (12,02 %)	1043 (14,53 %)	1035 (7,95 %)	1041 (16,63 %)
1095 (36,32 %)	1089 (44,95 %)	1089 (44,09 %)	1095 (38,16 %)	1087 (52,95 %)	1095 (33,70 %)



**Figura V.5.3.5.** Espectros Raman deconvolucionados de los sistemas a) AlFePO(1)450, b) AlFePO(1)650 y c) FePO450.

**Tabla V.5.3.2.** Posición del pico Raman en ( $\text{cm}^{-1}$ ) y áreas (%) de los picos obtenidos al deconvolucionar los espectros Raman de los sistemas coprecipitados de mayor contenido en hierro.

<b>AlFePO(1)450</b>	<b>AlFePO(1)650</b>	<b>FePO450</b>
203 (0,42 %)	202 (0,49 %)	-
225 (1,38 %)	225 (1,84 %)	223 (1,39 %)
255 (1,71 %)	251 (0,69 %)	-
300 (8,51 %)	298 (9,99 %)	301 (6,18 %)
400 (2,83 %)	399 (3,59 %)	377 (0,21 %)
432 (4,18 %)	433 (4,57 %)	-
462 (4,19 %)	463 (3,48 %)	460 (5,56 %)
492 (4,35 %)	493 (4,88 %)	-
-	-	563 (1,08 %)
607 (1,70 %)	598 (1,85 %)	598 (2,22 %)
-	-	630 (1, 45 %)
-	-	664 (2, 84 %)
703 (0,15 %)	698 (0,24 %)	-
750 (0,12 %)	754 (0,51 %)	759 (0,19 %)
-	822 (0,51 %)	829 (0,06 %)
949 (1,52 %)	935 (1,14 %)	903 (1,00 %)
1045 (68,94 %)	1045 (65,96 %)	1011 (62,80 %)
-	-	1076 (15,02 %)
-	1175 (0,26 %)	-

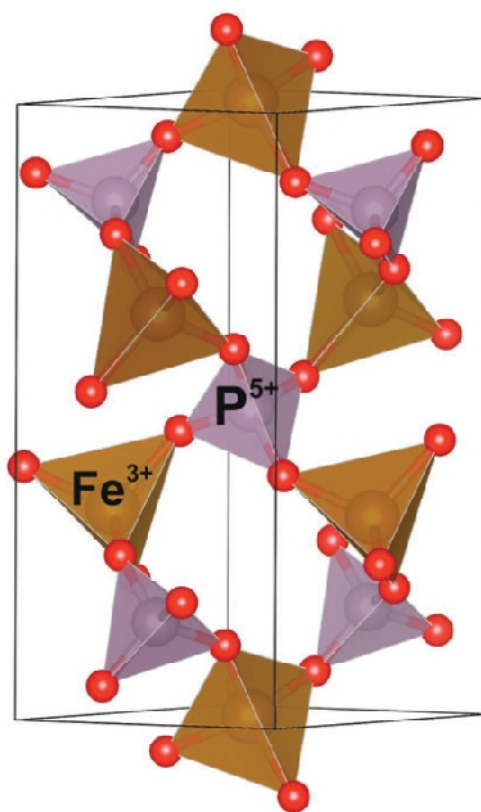
**Tabla V.5.3.3.** Asignación de bandas de vibración Raman en fosfatos.

Asignación bandas de vibración Raman	Posición (cm <sup>-1</sup> )
- Flexión ( $\delta$ ) de enlaces de la red	170-241
- Q <sup>0</sup> con Fe o Al como modificador (P-O; Fe-O; Al-O)	275-350
- Flexión enlace de fosfato poliédrico	335-348
- Flexión de PO <sub>4</sub> unidos (Q <sup>0</sup> ) y aislados (434 cm <sup>-1</sup> )	350-634
- $\delta$ P-O-P (Q <sup>0</sup> )	424-465
- $\gamma_s$ FeO <sub>6</sub>	469
- $\delta$ P-O-P (Q <sup>0</sup> ), y $\gamma_s$ P-O-Fe y $\gamma_s$ P-O-Al (Q <sup>0</sup> )	470-472
- $\delta_s$ PO <sub>4</sub> ; $\gamma_s$ FeO <sub>4</sub> ; Grupos (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sup>4-</sup>	496-532
- $\delta_{as}$ PO <sub>4</sub>	547-570
- Grupos (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sup>4-</sup> ; $\gamma_{as}$ PO <sub>6</sub>	570-589
- Extensión simétrica ( $\gamma_s$ ) Fe(OP) <sub>4</sub> y Al(OP) <sub>4</sub>	600-640
- $\gamma_{as}$ de oxígenos puente P-O-P (Q <sup>2</sup> )	627-708
- $\gamma_s$ P-O-P unidades (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sup>4-</sup> (Q <sup>1</sup> ) y AlO <sub>4</sub> , FeO <sub>4</sub>	687-772
- $\gamma_{(M-O)}$ (M: metal multivalente); $\gamma_{as}$ P-O-Fe	855-889
- $\gamma_{as}$ grupos aislados PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> y $\gamma_s$ (PO <sub>2</sub> )(Q <sup>0</sup> )	939-1010
- Extensión asimétrica oxígenos no puente P-O <sup>-</sup> (Q <sup>0</sup> )	984-1012
- $\gamma_{as}$ PO <sub>4</sub>	1013-1046
- Extensión simétrica P-O-P y $\gamma_s$ (PO <sub>3</sub> ) (Q <sup>1</sup> )	1037-1064
- Extensión Al-O-P en grupos (Q <sup>0</sup> )	1040
- Extensión asimétrica (PO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup> y (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sup>4-</sup> (Q <sup>1</sup> )	1057-1090
- Extensión asimétrica Fe(OP) <sub>4</sub>	1060
- $\gamma_s$ oxígenos no puente (PO <sub>2</sub> ), (PO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup> y $\gamma_{as}$ (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sup>4-</sup> (Q <sup>1</sup> )	1065-1097
- $\gamma_s$ oxígenos no puente (P-O <sup>-</sup> ) y $\gamma_s$ (PO <sub>2</sub> ) <sup>-</sup> (Q <sup>2</sup> )	1105-1138
- $\gamma_s$ (FeO <sub>4</sub> ) y $\gamma_{as}$ (P-O-Al) conectado a (FeO <sub>4</sub> ) y $\gamma_s$ (PO <sub>2</sub> ) (Q <sup>2</sup> )	1140-1210
- Extensión simétrica oxígenos no puente (PO <sub>2</sub> ) <sup>-</sup> y (PO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup> (Q <sup>2</sup> )	1150-1176
- Extensión asimétrica oxígenos no puente (PO <sub>2</sub> ) <sup>-</sup> (Q <sup>2</sup> ) envolviendo a Fe <sup>3+</sup>	1185
- Extensión asimétrica (O-P-O) y $\gamma_s$ (PO <sub>2</sub> ) <sup>-</sup> (Q <sup>2</sup> )	1192-1228
- $\gamma_{as}$ oxígenos no puente (PO <sup>-</sup> ) y (PO <sub>2</sub> ) <sup>-</sup> (Q <sup>2</sup> ) envolviendo a Al <sup>3+</sup>	1203-1228
- Extensión simétrica (P=O)	1221-1280
- Extensión asimétrica de tetraedros (Q <sup>2</sup> ) en (PO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	1247-1250
- $\gamma_s$ oxígenos no puente (PO <sub>2</sub> ) <sup>-</sup> (Q <sup>2</sup> ) y $\gamma_s$ (P=O)	1267-1296
- Extensión de oxígenos terminales en (P=O)	1300-1350

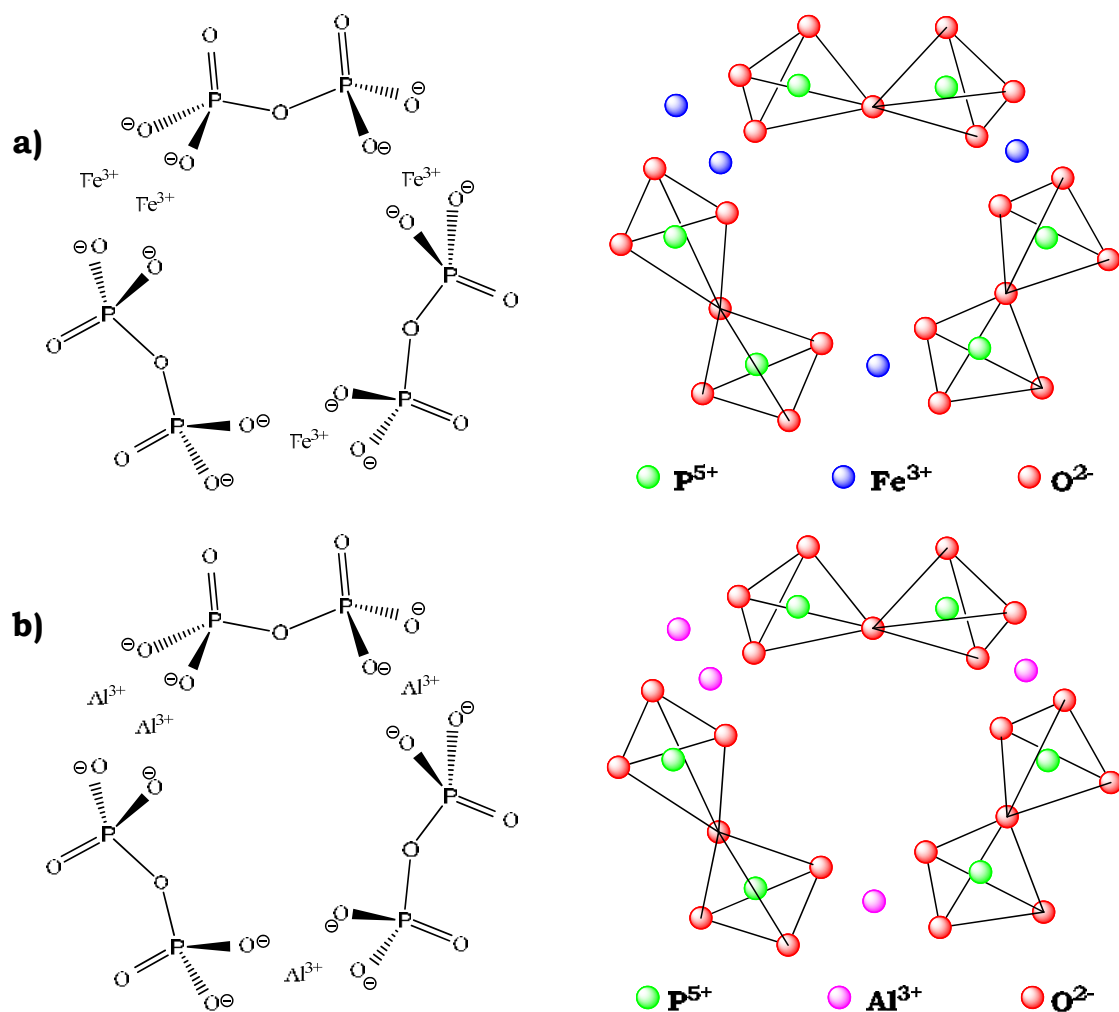
La posición del pico Raman en ( $\text{cm}^{-1}$ ) y las áreas (%) de los picos obtenidos al deconvolucionar los espectros Raman de los sistemas coprecipitados tanto de menor como de mayor contenido en hierro, se muestran en las Tablas V.5.3.1 y V.5.3.2 respectivamente.

Para la asignación de bandas de vibración Raman, se ha realizado una revisión bibliográfica cuya información aparece resumida en la Tabla V.5.3.3 [33-51]. Así pues, para los sistemas de bajo contenido en hierro, se observan bandas entre  $216\text{-}224\text{ cm}^{-1}$ ,  $300\text{-}306\text{ cm}^{-1}$ ,  $416\text{-}422\text{ cm}^{-1}$ ,  $484\text{-}486\text{ cm}^{-1}$ ,  $605\text{-}613\text{ cm}^{-1}$  y  $1034\text{-}1044\text{ cm}^{-1}$ , debidas todas ellas a distintas vibraciones de enlaces presentes en el ortofosfato de aluminio y/o de hierro. Así, las bandas entre  $216\text{-}224\text{ cm}^{-1}$  (con áreas comprendidas entre 1-3%) se pueden asignar a vibraciones de flexión de enlaces de la red; entre  $300\text{-}306\text{ cm}^{-1}$  (áreas 7-12%) se pueden asignar a la flexión de enlaces de unidades ortofosfato ( $\text{Q}^0$ ) con Fe o Al de acuerdo con Chakraborty y col. [49] que indican que la banda es debida al movimiento de oscilación o balanceo de unidades  $\text{Q}^0$  formadas con Fe o Al como modificadores; entre  $416\text{-}422\text{ cm}^{-1}$  (áreas 15-20%) se pueden asignar a las vibraciones de flexión de enlaces de unidades ortofosfato ( $\text{Q}^0$ ) de la red; entre  $484\text{-}486\text{ cm}^{-1}$  (áreas 8-18%) se pueden asignar a la flexión de enlaces O-P-O y tensión simétrica de enlaces P-O-Fe y P-O-Al; entre  $605\text{-}613\text{ cm}^{-1}$  (áreas 2-10%) se asignan a la vibración de tensión simétrica de especies  $\text{Fe}(\text{OP})_4$  y/o  $\text{Al}(\text{OP})_4$ ; entre  $693\text{-}888\text{ cm}^{-1}$  (áreas 0,7-1,7%) para el sistema  $\text{AlFePO}(0,1)_{650}$  aparecen unas bandas muy poco intensas, que en el sistema  $\text{AlFePO}(0,02)_{450}$  apenas se pueden distinguir del ruido de fondo de la señal, que se pueden asociar a vibraciones de especies  $\text{AlO}_4$  y/o  $\text{FeO}_4$  y también a tensión del enlace Al-O y/o Fe-O; luego aparecen unas bandas para el sistema  $\text{AlPO}_5$  a  $937\text{ cm}^{-1}$  (2,61%),  $\text{AlFePO}(0,02)_{450}$  a  $955\text{ cm}^{-1}$  (1,69%) y  $\text{AlFePO}(0,1)_{650}$  a  $949\text{ cm}^{-1}$  (1,33%) que pueden asociarse a tensiones

simétricas de grupos ortofosfato ( $Q^0$ ) aislados. Por último, la deconvolución de la banda ancha comprendida entre 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$ , típica de fosfatos, da como resultado dos bandas para todos los sistemas de bajo contenido en hierro, una comprendida entre 1034-1044  $\text{cm}^{-1}$  (áreas 7-17%) asignable a ortofosfatos de Al y/o Fe, y la otra, que es la banda predominante en todos los sistemas, comprendida entre 1087-1095  $\text{cm}^{-1}$  (áreas 34-53%) puede asignarse a la vibración de tensión asimétrica de tetraedros  $Q^1$  de unidades  $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$  (Figuras V.5.3.6 y V.5.3.7). Lo que indica que, al ser éstas las principales bandas de absorción Raman en estos sistemas para esta región, el enlace pirofosfato debe ser la red polimérica predominante en estos catalizadores.



**Figura V.5.3.6.** Representación de unidades ortofosfato de hierro amorfo. Equivalente al ortofosfato de aluminio ( $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+}$ ).



**Figura V.5.3.7.** Representación de a) pirofosfato de hierro (III):  $\text{Fe}_4[\text{P}_2\text{O}_7]_3$  y b) pirofosfato de Aluminio:  $\text{Al}_4[\text{P}_2\text{O}_7]_3$ .

Respecto a los espectros Raman de los sistemas de mayor contenido en hierro, aparecen bandas nuevas y más intensas que en los sistemas de menor contenido en hierro, debidas a las vibraciones de enlaces de la red entre  $202\text{-}203\text{ cm}^{-1}$  (áreas entre 0,4-0,5%) para los sistemas  $\text{AlFePO}(1)450\text{-}650$  que no aparecen en el sistema  $\text{FePO}450$ ; las bandas entre  $223\text{-}225\text{ cm}^{-1}$  (con áreas comprendidas entre 1-2%) y entre  $251\text{-}255\text{ cm}^{-1}$  (áreas entre 0,7-2%) se pueden asignar también a

vibraciones de flexión de enlaces de la red; entre 298-301  $\text{cm}^{-1}$  (áreas entre 7-12%) se pueden asignar a la flexión de enlaces de unidades ortofosfato ( $\text{Q}^0$ ) con Fe o Al como modificadores, al igual que en los catalizadores de menor contenido en hierro. En la región entre 350-550  $\text{cm}^{-1}$  en la que en los sistemas de menor contenido en hierro solo se obtenían dos bandas, ahora se obtiene una banda ancha entorno a 460  $\text{cm}^{-1}$  que se puede deconvolucionar en 4 bandas para los fosfatos mixtos de hierro y aluminio y en una sola para el  $\text{FePO}_4$ , las cuales se pueden asignar a las vibraciones de flexión de enlaces de unidades ortofosfato ( $\text{Q}^0$ ) de la red entre 439-433  $\text{cm}^{-1}$  y las que aparecen entre 460-463 y 492-493  $\text{cm}^{-1}$ , se pueden asignar a la flexión de enlaces O-P-O y extensión simétrica de enlaces P-O-Fe y/o P-O-Al. Por otra parte se observa que con el incremento del contenido en hierro, la banda que en los sistemas de menor contenido en hierro se obtuvo a un número de onda en torno a 600  $\text{cm}^{-1}$ , se hace mucho más intensa en los catalizadores de mayor contenido en hierro, sobre todo en el sistema  $\text{FePO}_4$ , donde se hace mucho más ancha y se puede deconvolucionar en cuatro señales. Dicha banda se obtiene a valores de número de onda en torno a 598-607  $\text{cm}^{-1}$  para los sistemas mixtos y entre 563-664  $\text{cm}^{-1}$  para el  $\text{FePO}_4$ , asignándose a la vibración de tensión simétrica de especies  $\text{Fe}(\text{OP})_4$  y/o  $\text{Al}(\text{OP})_4$ , y en concreto la banda a 630  $\text{cm}^{-1}$  del  $\text{FePO}_4$  se asigna (tal como se indicará en el análisis de los espectros UV-vis) a las vibraciones del enlace Fe-O de las especies de Fe hexacoordinadas altamente aisladas [46]. Entre 698-829  $\text{cm}^{-1}$  aparecen unas bandas muy poco intensas, que se pueden asociar a vibraciones de especies  $\text{AlO}_4$  y/o  $\text{FeO}_4$  y también a extensión del enlace Al-O y/o Fe-O. Por último, la deconvolución de la banda ancha comprendida entre 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$ , típica de fosfatos, da como resultado dos bandas para el sistema  $\text{AlFePO}(\text{OH})_4$  y tres para  $\text{AlFePO}(\text{OH})_6$  y  $\text{FePO}_4$ . Las bandas a 949  $\text{cm}^{-1}$  en  $\text{AlFePO}(\text{OH})_4$ , 935  $\text{cm}^{-1}$  en  $\text{AlFePO}(\text{OH})_6$  y 903



$\text{cm}^{-1}$  para  $\text{FePO}_4$ , se pueden asignar a la vibración de tensión simétrica de grupos aislados  $\text{PO}_4^{3-}$  [35,41]. La banda más predominante, observada a  $1045 \text{ cm}^{-1}$  para los sistemas mixtos de mayor contenido en hierro, corresponde a la tensión simétrica del enlace de especies ortofosfato de Al y/o Fe ( $\text{Q}^0$ ), mientras que para el fosfato de hierro calcinado a  $450^\circ\text{C}$  la banda predominante se observa a  $1011 \text{ cm}^{-1}$ , que se asigna a la tensión del enlace  $\text{P-O}^-$  de ortofosfato de hierro ( $\text{Q}^0$ ) [42]. Estos resultados indican que el enlace ortofosfato debe ser la red polimérica predominante en estos sistemas. No obstante, en el sistema  $\text{AlFePO}(1)650$  se obtiene un pico a  $1175 \text{ cm}^{-1}$  muy poco significativo (0,26 % de área) que puede asignarse a la tensión simétrica de oxígenos no puente de unidades metafosfato ( $\text{Q}^2$ ). Además, en el sistema  $\text{FePO}_4$  se obtiene una banda de deconvolución a  $1076 \text{ cm}^{-1}$  (15,02% de área) que se asigna a vibraciones de tensión simétrica de oxígenos no puente ( $\text{PO}_2^-$ ) de unidades pirofosfato ( $\text{Q}^1$ ).

Parece ser que la incorporación de hierro a la red de los sistemas mixtos, provoca un desplazamiento de los máximos de absorción hacia valores más bajos de número de onda, provocando la predominancia de unidades ortofosfato frente a pirofosfato en los catalizadores.

## **V.6. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE**

### **V.6.1. INTRODUCCIÓN**

La espectroscopia de absorción Ultravioleta-Visible mediante Reflectancia Difusa (“DR UV-Vis”), es una técnica que nos informa de la estructura total de la sustancia, más que de los enlaces específicos.

Mediante esta espectroscopia podemos obtener información sobre los electrones o los grupos que absorben la radiación o cromóforos, dándonos con ello una idea del tipo de compuesto que tenemos.

Las bandas de absorción en las regiones ultravioleta y visible se asocian con transiciones electrónicas en la capa de valencia. Los electrones involucrados en dichas transiciones corresponden a aquéllos más débilmente atraídos por el conjunto de núcleos atómicos que componen la molécula y cuyos estados pueden ser descritos a través

de orbitales moleculares que se expresan como combinaciones lineales de orbitales atómicos de la capa de valencia. Los enlaces  $\sigma$  son muy estables y los electrones situados en estos enlaces no se ven afectados por longitudes de onda mayores de 200 nm. Sin embargo, los electrones situados en enlaces de tipo  $\pi$  están menos sujetos a la acción atractiva del núcleo atómico y por ello pueden ser excitados más fácilmente que los electrones situados en orbitales  $\sigma$ , promocionándose a orbitales de mayor energía.

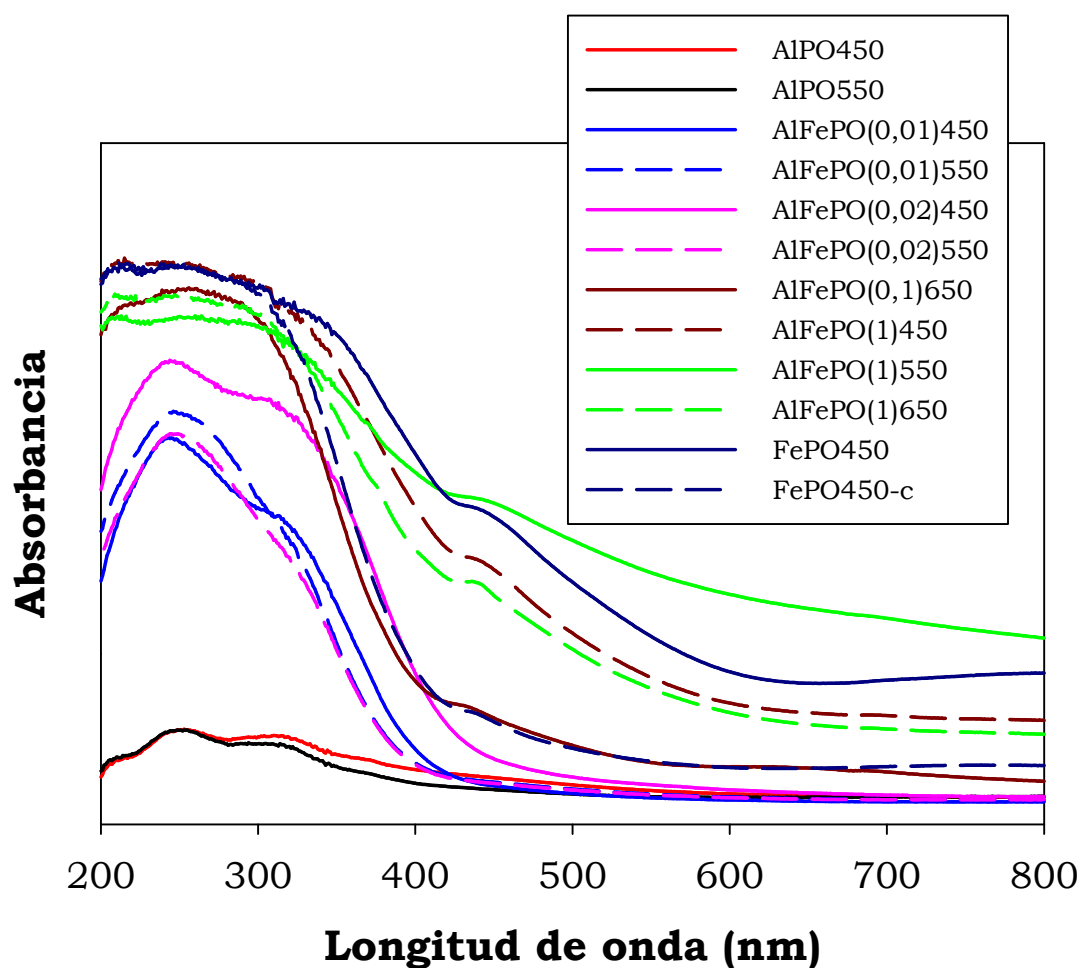
### **V.6.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

Los espectros Ultravioleta-Visible de reflexión difusa de los sólidos sintetizados se han realizado en un espectrofotómetro UV-Visible Varian, modelo Cary 1E UV-vis equipado con una esfera de integración de 110 mm para la detección de la radiación difusa reflejada. Para todas las muestras se ha realizado el análisis en la región comprendida entre 200 y 800 nm, utilizando un número de barridos de  $900 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ . En todos los casos, los espectros se representarán en unidades de Absorbancia frente a longitud de onda en el intervalo 200-800 nm.

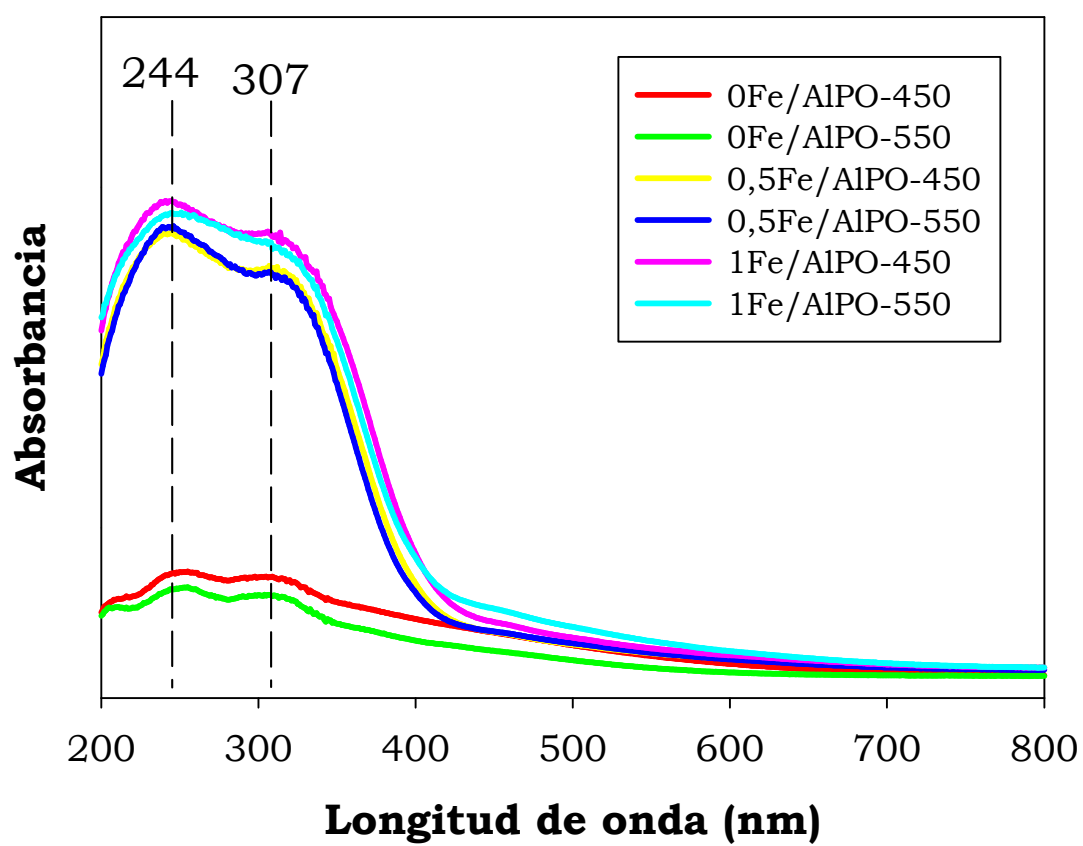
Los espectros se han efectuado a temperatura ambiente y como referencia se ha empleado sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ). Las muestras no han requerido de una preparación previa.

### V.6.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

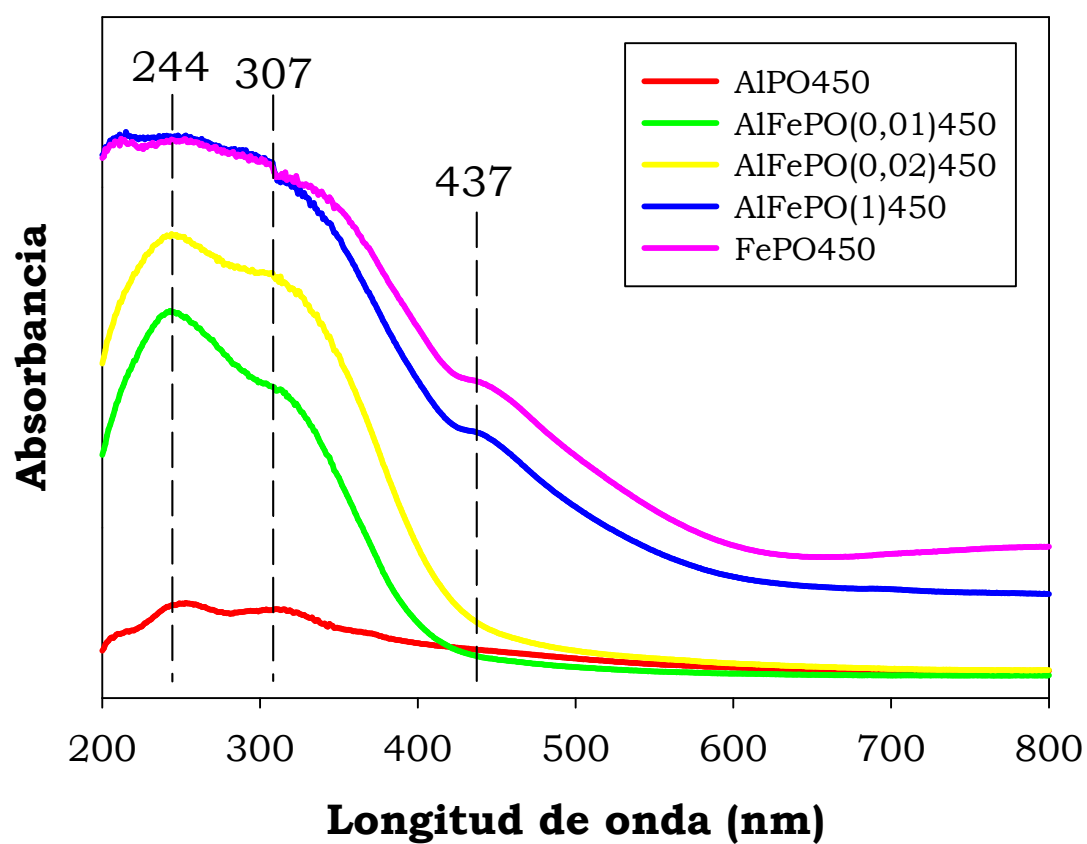
En las Figuras V.6.3.1 y V.6.3.2 se muestran los espectros UV-visible de los sistemas coprecipitados y soportados, respectivamente. Para facilitar el análisis del efecto de la composición y del tratamiento térmico, en las Figuras V.6.3.3, V.6.3.4 y V.6.3.5, se representan los espectros UV-visible de los sistemas coprecipitados a 450, 550 y 650°C, respectivamente.



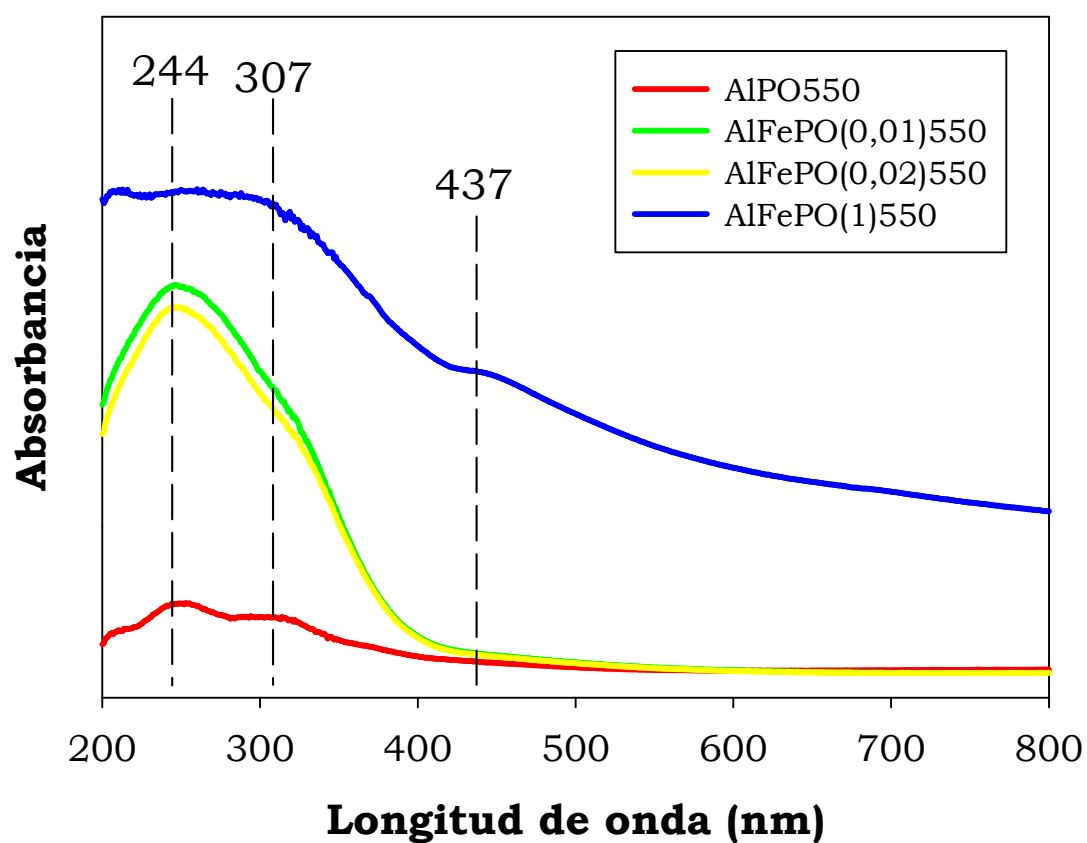
**Figura V.6.3.1.** Espectros UV-visible de los sistemas coprecipitados y de un fosfato de hierro comercial calcinado a 450 (FePO450-c).



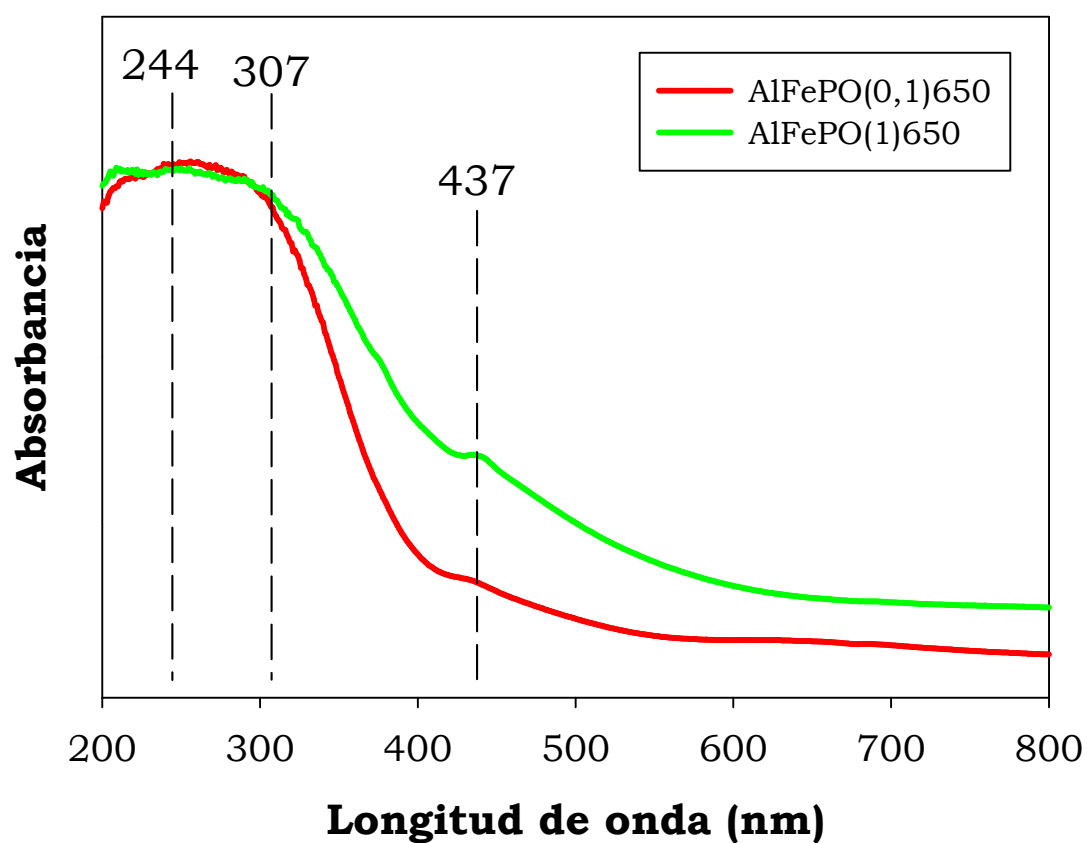
**Figura V.6.3.2.** Espectros UV-visible de los sistemas soportados.



**Figura V.6.3.3.** Espectros UV-visible de los sistemas coprecipitados calcinados a 450°C.



**Figura V.6.3.4.** Espectros UV-visible de los sistemas coprecipitados calcinados a 550°C.



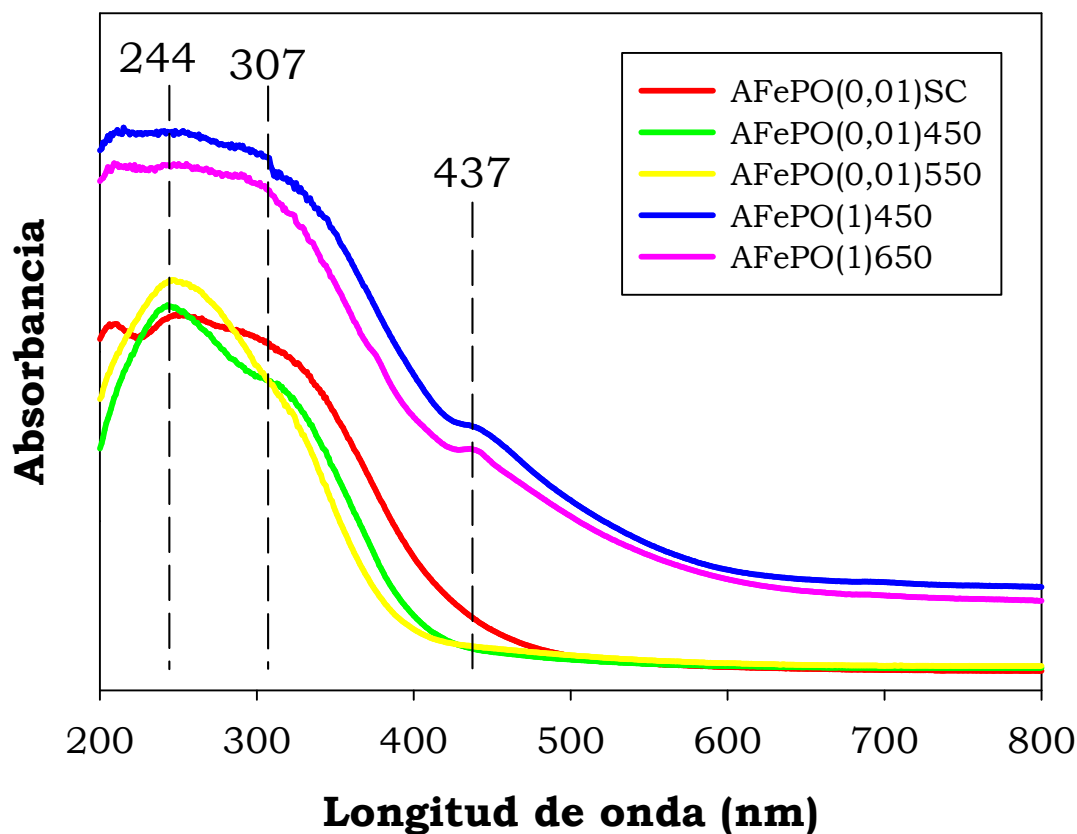
**Figura V.6.3.5.** Espectros UV-visible de los sistemas coprecipitados calcinados a 650°C.



Como se observa en la Figura V.6.3.3, los máximos de absorción del  $\text{AlPO}_4$  son prácticamente insignificantes en comparación con los obtenidos para los correspondientes sistemas mixtos  $\text{AlFePO}$ , por lo tanto, podemos asumir que las absorciones de dichos sistemas catalíticos mixtos, son debidas principalmente a las transiciones de transferencia de carga de los enlaces Fe-O y no debidas a las transiciones de transferencia de carga de los enlaces P-O, como ha sido indicado por autores como Wang y col. [52]. Los espectros de los sistemas  $\text{AlFePO}$  exhibieron una banda ancha, con varios máximos de absorción, en un intervalo de longitud de onda que se desplaza dependiendo del contenido en hierro de los catalizadores: entre 200 y 450 nm para los sistemas  $\text{AlFePO}$  con el contenido en hierro más bajo, y entre 200 y 650 nm para los sistemas  $\text{AlFePO}$  con el contenido en hierro más alto, obteniéndose para éstos últimos un espectro similar al del sistema  $\text{FePO}_4$ . Así, en el espectro del sistema  $\text{AlFePO}(0,01)_4$ , se distinguen claramente dos máximos de absorción a casi 240 nm y 310 nm, los cuales se asignan normalmente a transiciones de transferencia de carga desde el oxígeno hacia el hierro (III) en coordinación tetraédrica y octaédrica distorsionada, respectivamente [53-56]. Se observa que la intensidad del pico de absorción a 240 nm decrece, mientras que a 310 nm se incrementa y se desplaza hacia valores más altos de longitud de onda conforme el contenido de hierro del catalizador se incrementa, llegando a ser prácticamente indistinguibles los máximos de absorción de los espectros para los sistemas  $\text{AlFePO}(1)_4$  y  $\text{FePO}_4$ . Además, los espectros de estos sólidos de mayor contenido en hierro  $\text{AlFePO}(1)$  muestran una banda de absorción adicional, de intensidad débil, a casi 440 nm, que también aparece en el espectro del sistema  $\text{AlFePO}(0,1)_6$ . De acuerdo a la literatura [56] la banda ancha de absorción UV-vis entre 300 y 450 nm es debida a transiciones de transferencia de carga de hierro (III) en

pequeños clustersoligoméricos $\text{Fe}_x\text{O}_y$  y aquellas bandas por encima de 450 nm a partículas de mayor tamaño de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , aunque Centi y col. [54] asignan el máximo de absorción próximo a 350 nm a especies con un oxígeno puente entre dos átomos de hierro (Fe-O-Fe) y aquellas bandas entre el intervalo 350-500 nm a partículas de hidróxido de hierro, o a partículas de óxido de ferrihidrita  $\text{FeOOH}$ . Por consiguiente, podemos asumir la existencia de especies de hierro, con coordinación tetraédrica u octaédrica, aisladas unas de otras mediante grupos  $\text{PO}_4$  y/o  $\text{AlO}_4$ , en los sistemas con contenidos en hierro más bajos, mientras que para los sistemas con contenidos en hierro más altos, aparte de las anteriormente mencionadas especies de hierro aisladas, podrían existir especies de hierro asociadas.

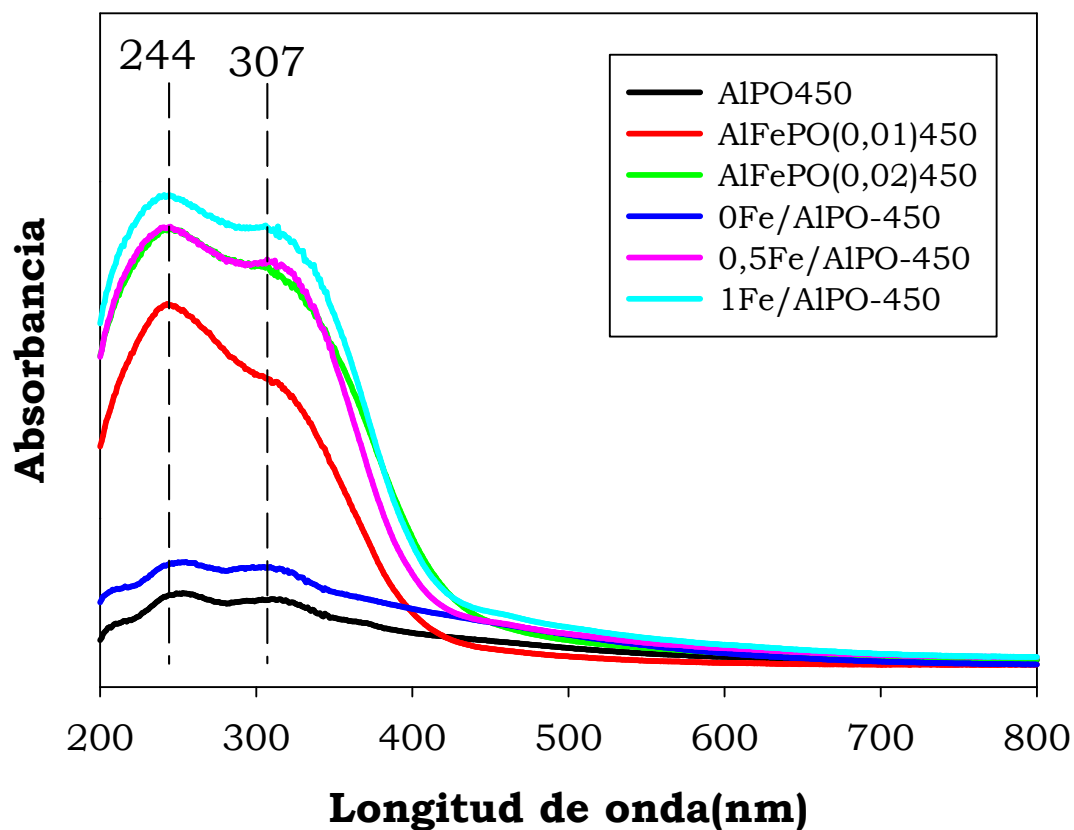
Además, se observa en la Figura V.6.3.6, donde se han representado los espectros UV-vis del sistema  $\text{AlFePO}(0,01)$  sin calcinar (SC) y calcinado a 450 y 550°C, y en los del sistema  $\text{AlFePO}(1)$  calcinado a 450 y 650°C, que el tratamiento térmico causa un descenso en la cantidad de especies de hierro aisladas en coordinación octaédrica y en forma de pequeños clusteroligoméricos, mientras que las especies de hierro con una coordinación tetraédrica se incrementan. Esta interpretación estaría de acuerdo tanto con los resultados obtenidos mediante espectroscopia DRIFT, como con el hecho de que los sistemas catalíticos con un porcentaje de hierro en peso  $\leq 1\%$  presentan color blanco y el color marrón claro/amarillento que presentan el resto de los sistemas binarios o mixtos, así como el  $\text{FePO}_{450}$ .



**Figura V.6.3.6.** Efecto del tratamiento térmico en los espectros UV-visible de los sistemas coprecipitados.

Por otra parte, en cuanto a la repercusión del método de síntesis, en la Figura V.6.3.7, donde se han representado los espectros UV-vis de los fosfatos de aluminio de referencia y los sistemas con contenidos en hierro entre 0,5-1 % en peso, calcinados todos a la misma temperatura, 450°C, tanto coprecipitados como soportados, se observa que no hay grandes diferencias entre unos y otros, salvo la ligera mayor

intensidad de las bandas de absorción de los sistemas soportados respecto a los coprecipitados.



**Figura V.6.3.7.** Efecto del método de síntesis en los espectros UV-visible de los sistemas catalíticos.

## **V.7. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)**

Las partes principales de un microscopio electrónico son:

- Cañón de electrones: emite los electrones que chocan contra la muestra a analizar, creando una imagen aumentada.
- Lentes magnéticas: crean campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones.
- Sistema de vacío: es una parte muy importante del microscopio electrónico. Debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, se debe hacer un alto vacío en el interior del microscopio.
- Placa fotográfica o pantalla fluorescente: se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada.
- Sistema de registro: muestra la imagen que producen los electrones. Suele ser un ordenador.

La microscopía electrónica de barrido (“SEM”) hace uso, esencialmente, de los electrones emitidos desde la superficie de la muestra expuesta al haz electrónico. El impacto de electrones de alta energía, sometidos a voltajes de aceleración de hasta 50 kV, puede dar lugar a una serie de fenómenos, entre los que se incluye la emisión de un gran número de electrones secundarios. La producción de estos electrones secundarios depende, para cada elemento, de la energía de los electrones incidentes y de la densidad y topología de la superficie. Así pues, estos electrones secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 200.000 veces, o más, produciendo imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto.

La técnica “SEM” se utiliza, especialmente, en el examen de la topología de los sólidos y de la morfología de partículas y cristales. Los principios de esta técnica, así como diversas aplicaciones, pueden encontrarse en excelentes monografías [57-59].

Cuando se trabaja en un rango superior a 100 nm, la técnica “SEM” es de mayor empleo que la microscopía electrónica de transmisión. La resolución de la técnica “SEM” llega a 50 nm. Por debajo de esta resolución, el porcentaje de definición viene dado más por las características de la muestra que por el instrumento.

### **V.7.1. CONDICIONES EXPERIMENTALES**

La microscopía electrónica de barrido se ha llevado a cabo con un aparato JEOL, modelo JSM-6300, equipado con un detector Oxford Instruments, modelo Link Isis, el cual permite el análisis químico mediante Energía de Dispersión de Rayos-X (EDX) de la superficie de los sólidos estudiados. Este equipo pertenece al Servicio Central de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Córdoba (SCAI).

### **V.7.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN**

Las microfotografías “SEM” (Sweep Electronic Microscopy) de los sistemas coprecipitados calcinados a 450°C, 550°C y 650°C se muestran en las Figuras V.7.2.1, V.7.2.2 y V.7.2.3, respectivamente.

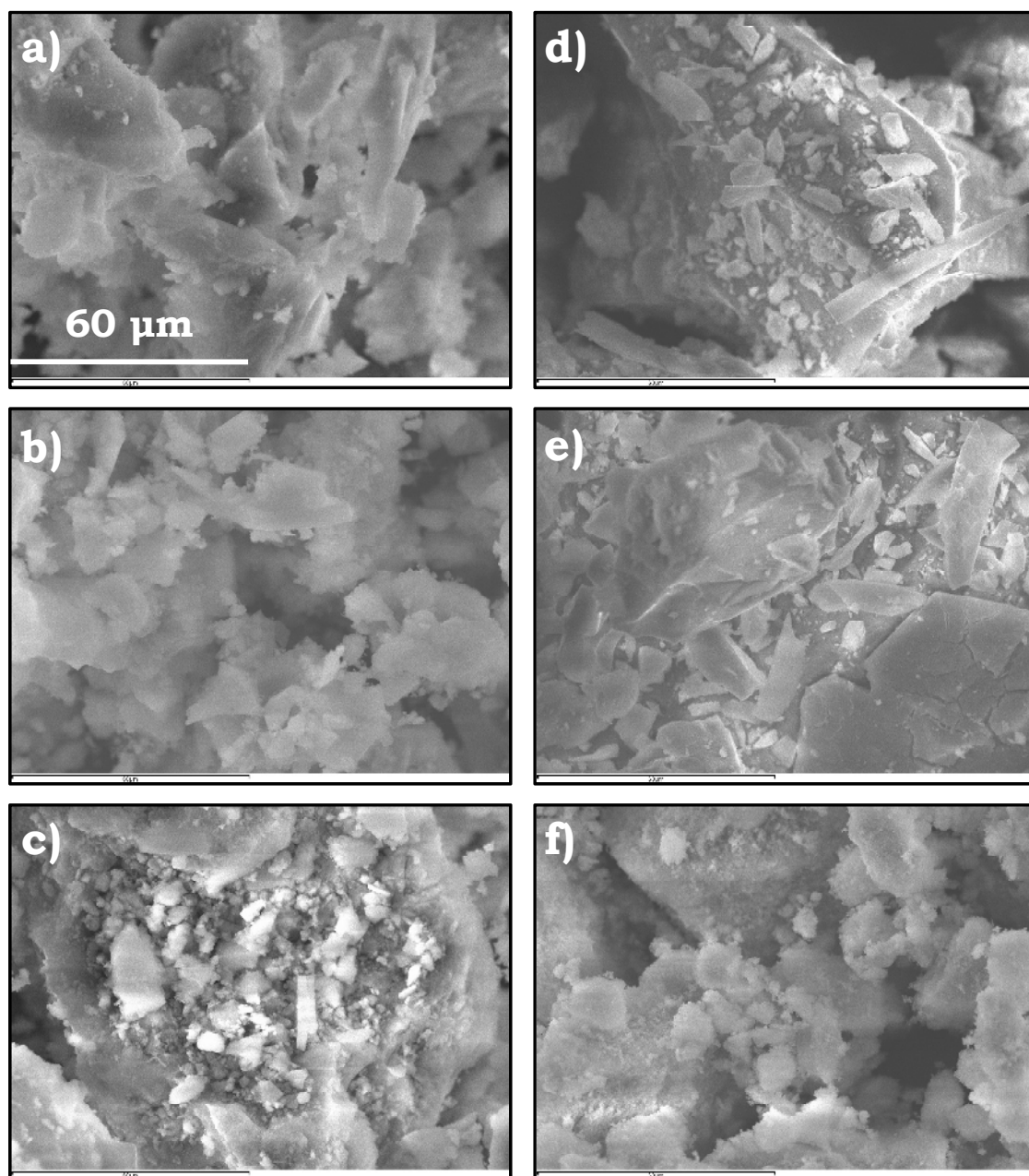
A través de dichas microfotografías, se ha podido verificar el carácter amorfo de los sólidos, revelando también una distribución muy heterogénea tanto en la morfología como en el tamaño de partícula, con independencia de la composición y el tratamiento térmico de los sólidos. No obstante, se aprecia una cierta tendencia a la formación de partículas alargadas y laminares en los sistemas con un contenido en hierro más alto  $\text{AlFePO}_{(0,1)650}$ ,  $\text{AlFePO}_{(1)}$  y en el  $\text{FePO}_{450}$ . Esta característica no se observa en el fosfato de hierro comercial calcinado a 450°C,  $\text{FePO}_{450\text{-c}}$  (Figura V.7.2.1, (f)), que presenta una partícula más redondeada y menos laminar.

Por otra parte, las microfotografías “SEM” de los sistemas soportados calcinados a 450°C y 550°C se muestran en la Figura

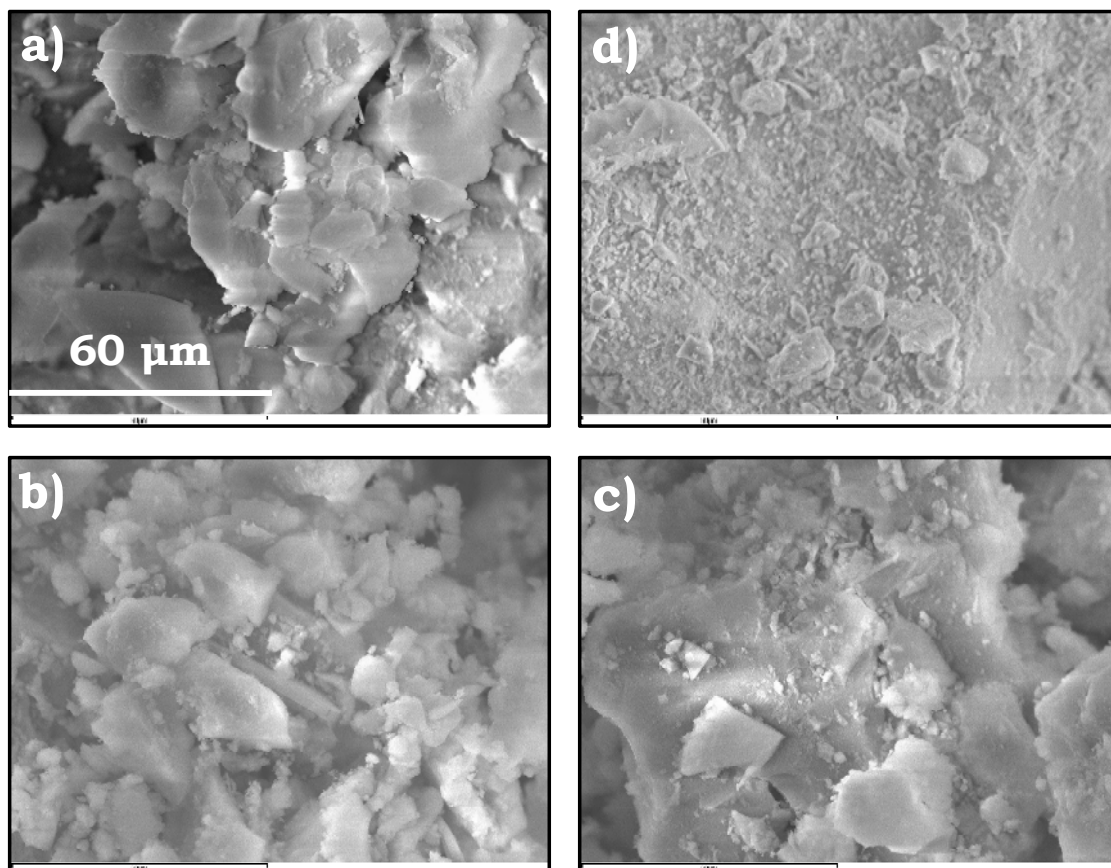
V.7.2.4. No se observan variaciones morfológicas reseñables en los sistemas soportados respecto a sus homólogos coprecipitados

Por último, indicar que esta técnica no nos permite distinguir las posibles partículas que se hayan podido formar de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , tal y como se indicó en los resultados y discusión de los análisis de DRIFT y UV-visible, para los sistemas de mayor contenido en hierro, así que para el estudio de los sistemas con diferentes contenidos en hierro, se ha utilizado la Microscopía Electrónica de Transmisión.

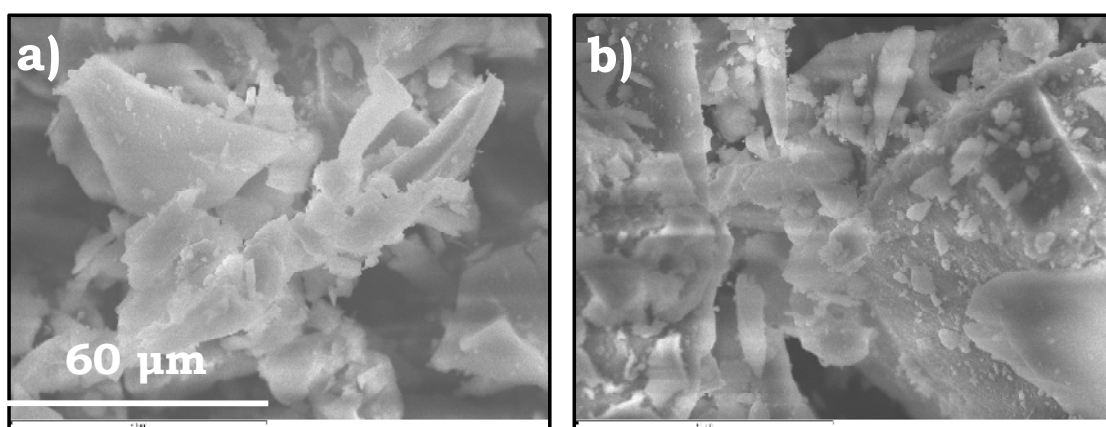




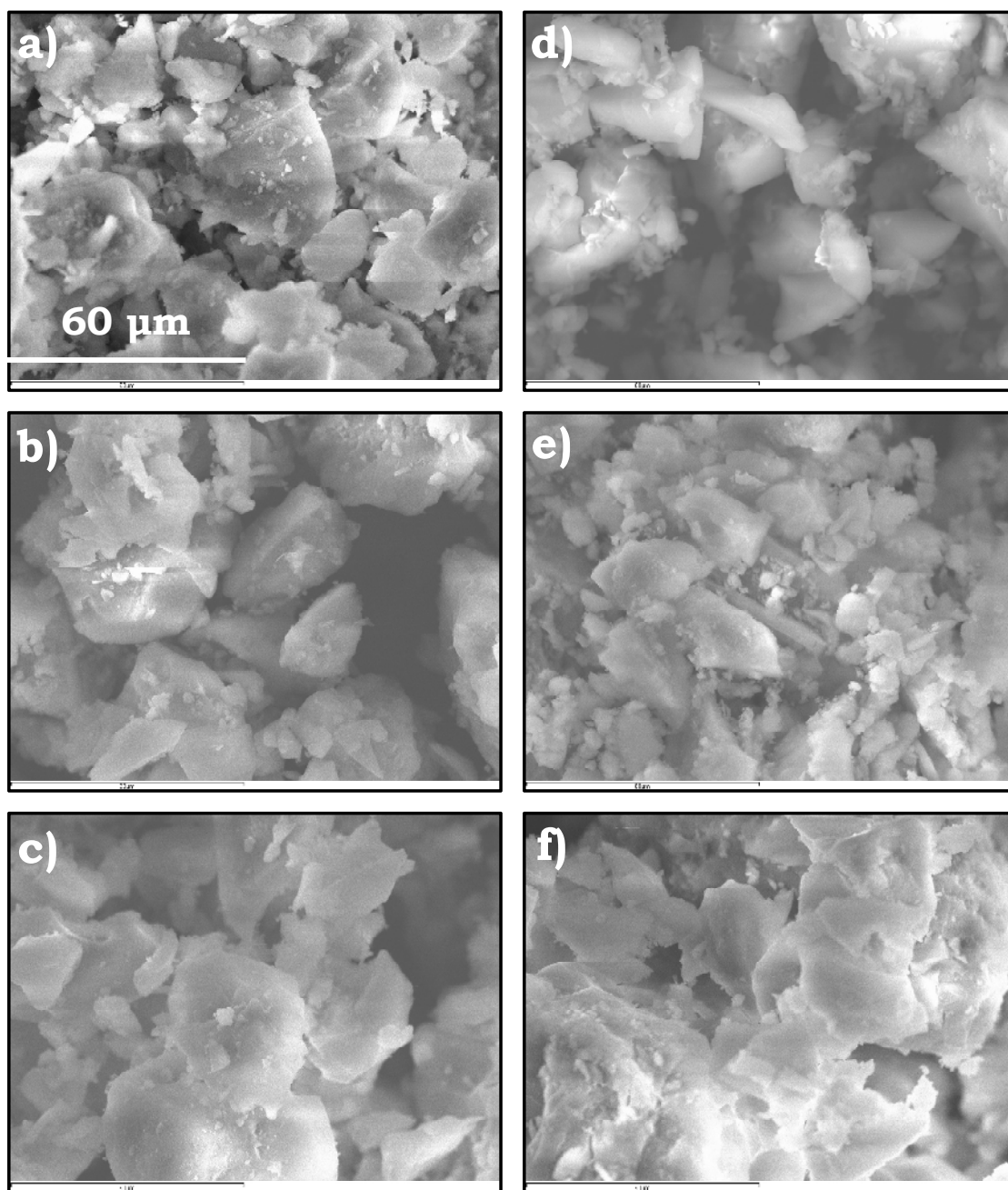
**Figura V.7.2.1.** Microfotografías “SEM” de los sistemas catalíticos calcinados a 450°C: a)  $\text{AlPO}_450$ , b)  $\text{AlFePO}(0,01)450$ , c)  $\text{AlFePO}(0,02)450$ , d)  $\text{FePO}_450$ , e)  $\text{AlFePO}(1)450$  y f)  $\text{FePO}_450\text{-c}$ .



**Figura V.7.2.2.** Microfotografías “SEM” de los sistemas catalíticos calcinados a 550°C: a)  $\text{AlPO}_{550}$ , b)  $\text{AlFePO}(0,01)_{550}$ , c)  $\text{AlFePO}(0,02)_{450}$ , d)  $\text{AlFePO}(1)_{550}$ .



**Figura V.7.2.3.** Microfotografías “SEM” de los sistemas catalíticos calcinados a 650°C: a)  $\text{AlFePO}(0,1)650$ , b)  $\text{AlFePO}(1)650$ .



**Figura V.7.2.4.** Microfotografías “SEM” de los sistemas catalíticos soportados calcinados a 450 y 550°C: a) 0Fe/AlPO-450, b) 0,5Fe/AlPO-450, c) 1Fe/AlPO-450, d) 0Fe/AlPO-550, e) 0,5Fe/AlPO-550 y f) 1Fe/AlPO-550.

## **V.8. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN**

El microscopio electrónico de transmisión emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por la muestra y otra parte la atraviesan formando una imagen aumentada de la misma. Para utilizar este microscopio debe cortarse la muestra en capas finas, no mayores de un par de miles de angstrom. Con esta técnica se puede aumentar un objeto hasta un millón de veces, de ahí su utilidad a la hora de detectar partículas o aglomerados de tamaño pequeño ( $< 50$  nm).

### **V.8.1. CONDICIONES EXPERIMENTALES**

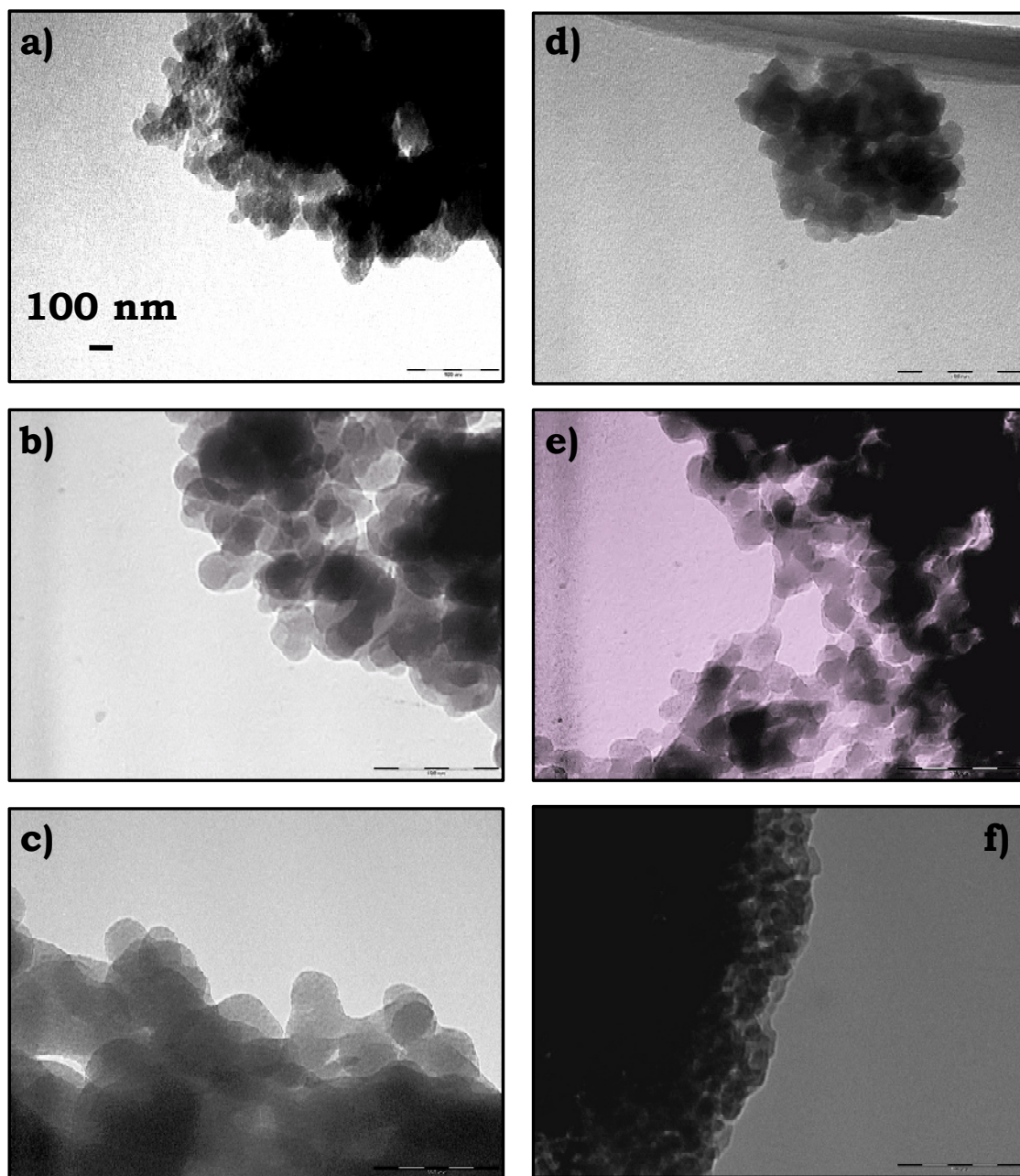
La microscopía electrónica de transmisión ("TEM") se ha llevado a cabo con un aparato Philips CM-10. La energía del haz de electrones incidentes sobre la muestra fue de 80kV. Por su parte, la microscopía

electrónica de transmisión de alta resolución (“HRTEM”) se ha llevado a cabo con un aparato JEOL JEM 2010 equipado con un detector que nos permite análisis químico por energía dispersiva de rayos X (EDX). En este caso, la energía del haz de electrones fue de 200 kV. Ambos microscopios pertenecen al SCAI.

Previo a cada análisis las muestras fueron molidas, con el objeto de disminuir el tamaño de partícula, y dispersadas en n-hexano con ayuda de un equipo de ultrasonidos. Una vez preparada la disolución se deposita una gota de la misma en el portamuestras de cobre, el cual posee una cubierta de carbono que permite albergar mayor cantidad de muestra.

### **V.8.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN**

Las microfotografías “TEM” de los sistemas analizados por esta técnica se muestran en la Figura V.8.2.1. En estas imágenes, se muestra que los materiales catalíticos consisten en partículas esféricas discretas con tamaños comprendidos en el rango de 50 a 200 nm aproximadamente, aunque la mayoría de ellas oscilan entre los 150 y 200 nm de diámetro. Se observa además un cambio morfológico que tiene lugar al incrementarse el contenido en hierro, produciéndose una disminución del tamaño de partícula conforme aumenta el contenido en hierro. Nagaraju y col. [60] obtuvieron un resultado similar en fosfatos de hierro con distintas relaciones P/Fe, y observaron este mismo cambio morfológico, es decir, conforme disminuía la relación P/Fe las partículas se hacen menos esféricas y disminuyen en tamaño.



**Figura V.8.2.1.** Microfotografías “TEM” de los sistemas coprecipitados: a)  $\text{AlPO}_450$ , b)  $\text{AlFePO}(0,01)450$ , c)  $\text{AlFePO}(0,02)450$ , d)  $\text{FePO}_450$ , e)  $\text{AlFePO}(0,1)650$  y f)  $\text{AlFePO}(1)450$ .

Estos resultados están de acuerdo con los espectros Raman, donde se observa un ensanchamiento de los picos o bandas debido al menor tamaño de las partículas, conforme aumenta el contenido en hierro de los catalizadores.



## **V.9. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ÁNGULO MÁGICO (MAS-MNR)**

### **V.9.1. INTRODUCCIÓN [61]**

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica empleada principalmente en la elucidación de estructuras moleculares, aunque también se puede emplear con fines cuantitativos y en estudios cinéticos y termodinámicos.

Algunos núcleos atómicos sometidos a un campo magnético externo absorben radiación electromagnética en la región de las frecuencias de radio o radiofrecuencias. Como la frecuencia exacta de esta absorción depende del entorno de estos núcleos, se puede emplear para determinar la estructura de la molécula en donde se encuentran éstos.

Para que se pueda emplear la técnica los núcleos deben tener un momento magnético distinto de cero. Esta condición no la cumplen los núcleos con número másico y número atómico par (como el  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{32}\text{S}$ ). Los núcleos más importantes en química orgánica son:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$  y  $^{15}\text{N}$ . Otros núcleos importantes:  $^7\text{Li}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{117}\text{Sn}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^{199}\text{Hg}$ ,  $^{203}\text{Tl}$ ,  $^{205}\text{Tl}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ .

Se prefieren los núcleos de número cuántico de espín nuclear igual a  $1/2$ , ya que carecen de un momento cuadrupolar eléctrico que produce un ensanchamiento de las señales de RMN. También es mejor que el isótopo sea abundante en la naturaleza, ya que la intensidad de la señal dependerá de la concentración de esos núcleos activos. Por eso, uno de los más útiles en la elucidación de estructuras es el  $^1\text{H}$ , dando lugar a la espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón. También es importante en química orgánica el  $^{13}\text{C}$ , aunque se trata de un núcleo poco abundante y poco sensible. Por tanto, la sensibilidad depende de varios parámetros, entre ellos la abundancia del isótopo y la magnitud de su momento magnético nuclear.

### V.9.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Los espectros RMN del  $^{27}\text{Al}$  y  $^{31}\text{P}$  se han realizado a temperatura ambiente, con un espectrómetro multinuclear Bruker ACP-400, con transformadas de Fourier y campo magnético externo de 9,4 T, a las frecuencias de resonancia de 104,26 y 161,98 MHz, respectivamente. Se empleó la técnica MAS ("MagicAngle Spinning") con rotores de dióxido de circonio que fueron girados, alrededor del ángulo mágico ( $54^\circ 44'$ , con respecto al campo magnético), con una frecuencia de 5,5 kHz. La

cantidad de muestra colocada en el rotor fue de unos 200 mg con un volumen aproximado de 0.35 cm<sup>3</sup>. Se realizaron ensayos en blanco con el rotor para comprobar su contribución a los espectros, que en todos los casos fue nula.

Los espectros del <sup>31</sup>P se han realizado con un pulso de excitación de 2,6 μs y tiempo de reciclaje de 6 s, mientras que los del <sup>27</sup>Al lo fueron con un pulso de 2 μs y un tiempo de reciclaje de 2 s. Como referencia externa estándar, para el desplazamiento químico del fósforo y el aluminio se han utilizado disoluciones acuosas de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup>, respectivamente.

La señal de RMN no ha sido tratada con ningún procedimiento matemático, como multiplicación por una función exponencial, a fin de que el análisis sea cuantitativo. Asimismo, no se han corregido los efectos cuadrupolares de los desplazamientos químicos.

En todos los casos, las muestras han estado un tiempo mínimo de 72 h en estufa, a 120°C. Todos los datos sobre las condiciones en que se han realizado los espectros RMN de <sup>31</sup>P y <sup>27</sup>Al aparecen recogidos en la Tabla V.9.2.1 de forma esquemática.

**Tabla V.9.2.1.-** Condiciones experimentales adoptadas en la realización de los espectros de RMN de ángulo mágico.

	<sup>27</sup> Al	<sup>31</sup> P
Frecuencia del espectrómetro (MHz)	104,26	161,98
Frecuencia MAS (kHz)	5,5	5,5
Pulso de radiofrecuencia (μs)	2	2,6
Tiempo de reciclaje (s)	2	6
Referencia externa	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>+3</sup>

### V.9.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

Solo se han realizado los análisis RMN de los sistemas AlFePO(0,02)450 y su homólogo soportado 1Fe/AlPO-450, como representantes coprecipitados y soportados, respectivamente, de los sistemas de bajo contenido en hierro. No se ha realizado el análisis de los sistemas de mayor contenido en hierro por esta técnica, debido a que la presencia de materiales magnéticos (por ej. Fe(III), Mn(II), O<sub>2</sub>, radicales libres etc.) en las muestras en una elevada concentración pueden interferir, alterando la homogeneidad del campo magnético aplicado a la muestra y provocar efectos que dificulten la interpretación de los resultados.

#### a) Espectros RMN de <sup>27</sup>Al:

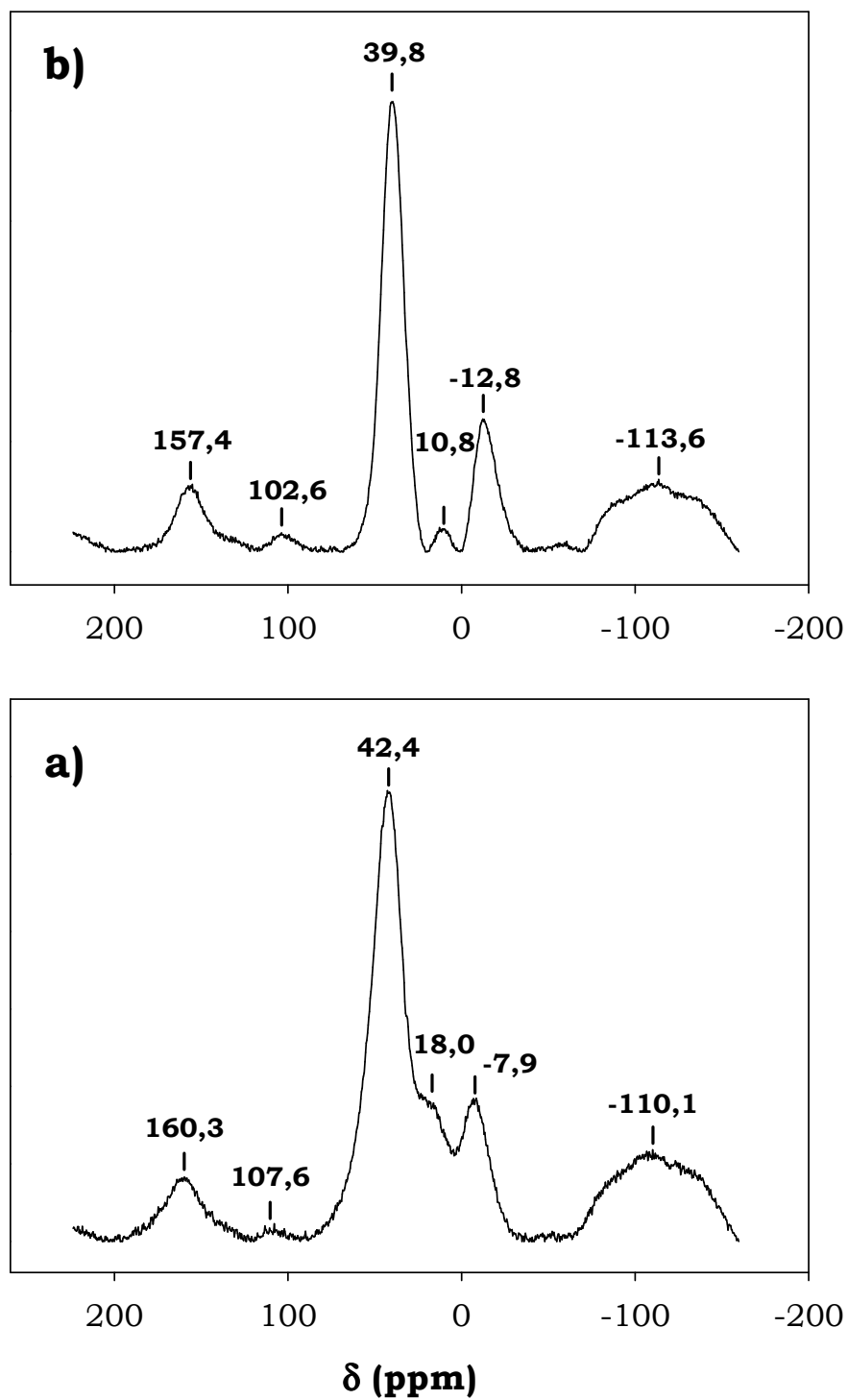
En la Figura V.9.3.1 se muestran los espectros RMN de ángulo mágico del núcleo <sup>27</sup>Al obtenidos para los sistemas AlFePO(0,02)450 y

1Fe/AlPO-450. Asimismo, en la Tabla V.9.3.1 están recogidos los correspondientes valores de los desplazamientos de las resonancias.

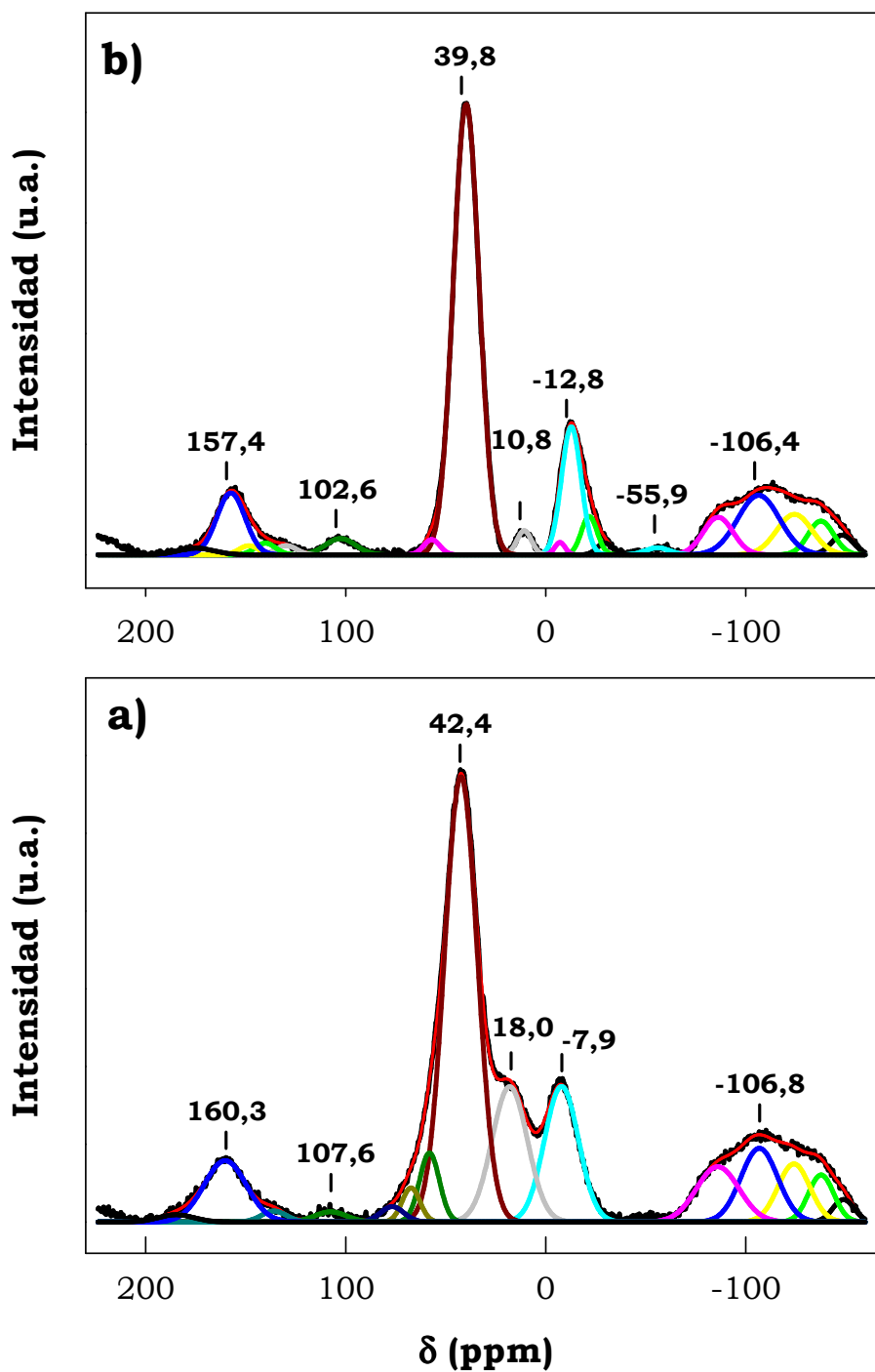
El espectro  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR del sistema  $\text{AlFePO}(0,02)450$  mostró una señal aguda a +42,4 ppm, indicando la presencia de Al tetracoordinado, y una señal de menor intensidad a -7,9 ppm, que indica la presencia de Al en coordinación octaédrica. En cuanto al sistema 1Fe/AlPO-450 presenta igualmente una señal aguda e intensa a +39,8 ppm atribuible a la presencia de Al tetracoordinado, de hecho, la señal en torno a +39 ppm es típica de aluminio en coordinación tetraédrica compartiendo átomos de oxígeno con tetraedros de fósforo  $[\text{Al}(\text{OP})_4]$ , correspondiente tanto al fofato de aluminio cristalizado en la forma de  $\alpha$ -cristobalita como en la forma tridimita [62, 63, 64]. También en el sistema soportado se obtiene una señal de menor intensidad a -12,8 ppm correspondiente a Al en coordinación octaédrica. Además, aparecen otras señales de resonancia, de baja intensidad en ambos espectros. Así, en el sistema  $\text{AlFePO}(0,02)450$  se aprecia una nueva señal alrededor de +18 ppm, y en el 1Fe/AlPO-450 otra, bastante menos intensa que la anterior, a aproximadamente +10,8 ppm. Los desplazamientos químicos de estas señales, por encima de cero, nos hacen suponer que se trata también de aluminio tetraédrico, pero con un entorno electrónico ligeramente diferente al que existe en el fosfato de aluminio y que podría estar relacionado con la posible presencia de especies pirofosfato determinadas por espectrometría Raman. No obstante, Wegner y col. [65] sugieren que esos valores de  $\delta(\text{ppm})$  de +18 ppm y +10,8 ppm pueden deberse a especies de Al en coordinación pentaédrica  $[\text{AlO}_5]$ , y otros autores [66] a  $[\text{AlO}_6]$ . La deconvolución del pico ancho centrado en +42,4 ppm para el sistema  $\text{AlFePO}(0,02)450$  en cuatro componentes, también indica la posible presencia de distintos entornos de coordinación de las unidades

tetraédricas  $\text{AlO}_4$ , que pueden estar unidas a distintas unidades  $\text{AlO}_4$ ,  $\text{AlO}_6$ ,  $\text{PO}_4$  o  $\text{FeO}_4$ . Del mismo modo, para el sistema soportado 1Fe/AlPO-450, también se puede deconvolucionar el pico intenso centrado en +39,8 ppm en dos componentes, y el pico menos intenso centrado a -12,8 ppm en cuatro componentes, lo que indicaría la posible existencia de distintos entornos de coordinación de las unidades  $\text{AlO}_4$  y  $\text{AlO}_6$  respectivamente, tanto para el sistema coprecipitado como soportado.

Por otra parte, en el espectro de ambos sistemas, aparecen spinning sidebands (SSB) que son líneas debidas a la modulación de frecuencia de la señal por la rotación de la muestra, y que aparecen entorno a + 160 ppm, +105 ppm y -106 ppm.



**Figura V.9.3.1.** Espectros RMN de  $^{27}\text{Al}$  de ángulo mágico de los sistemas: a)  $\text{AlFePO}(0,01)_{450}$  y b)  $1\text{Fe}/\text{AlPO-450}$ .



**Figura V.9.3.2.** Espectros RMN de  $^{27}\text{Al}$  de ángulo mágico deconvolucionados de los sistemas: a)  $\text{AlFePO}(0,01)_450$  y b)  $1\text{Fe}/\text{AlPO}_450$ .



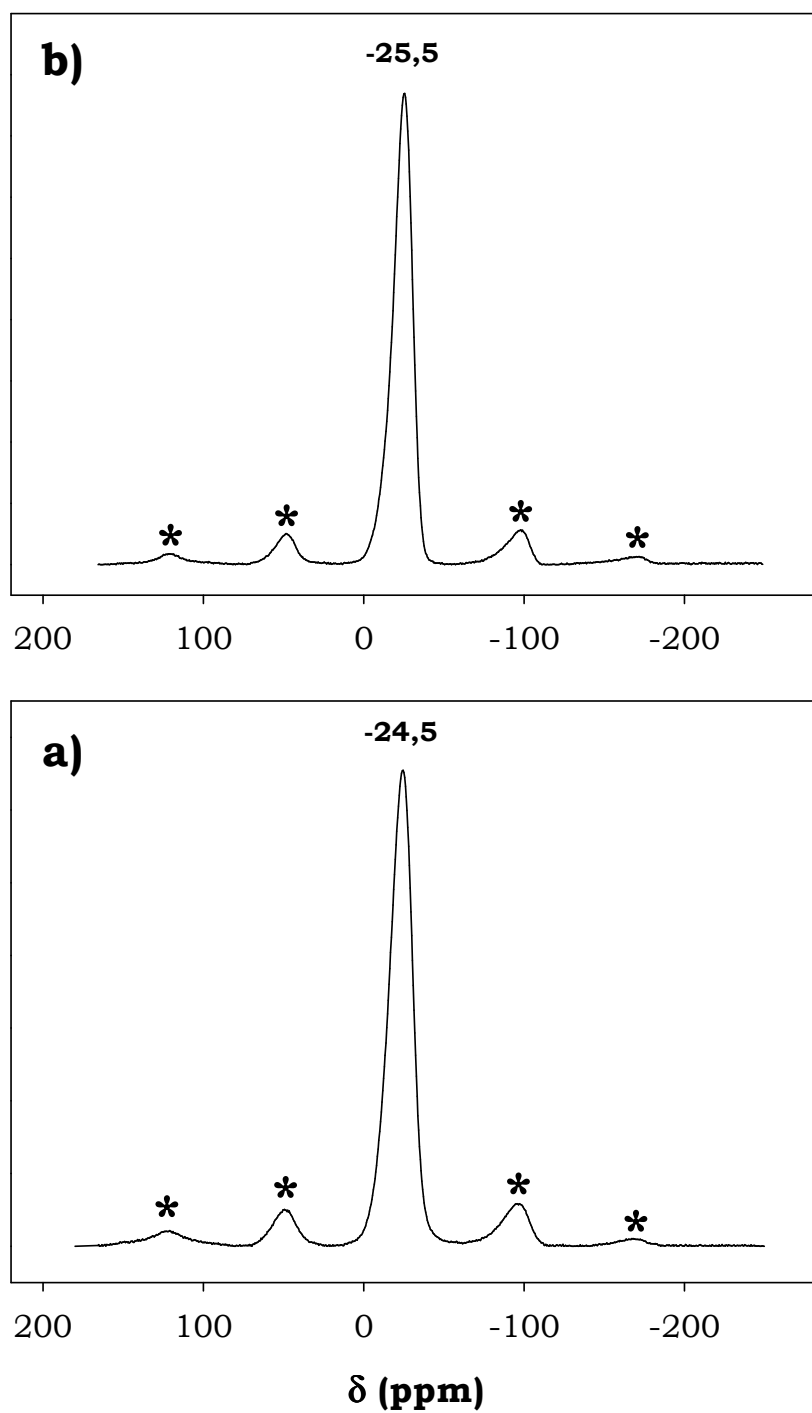
Por otra parte, se ha procedido a deconvolucionar los picos RMN de ambos sistemas para conocer la relación  $\text{AlO}_4/\text{AlO}_6$  a través de la integración de las señales de intensidad relativa. Igualmente se ha procedido con los espectros RMN del  $^{31}\text{P}$ , para los que se obtuvieron cuatro componentes para el sistema  $\text{AlFePO}(0,02)450$  y tres para el sistema  $1\text{Fe}/\text{AlPO}-450$ .

**Tabla V.9.3.1.-** Valores de desplazamientos químicos, áreas (%) de deconvolución y relación de intensidades  $\text{Al}_t/\text{Al}_o$  correspondientes a las señales RMN del  $^{27}\text{Al}$  y  $^{31}\text{P}$  de los sistemas  $\text{AlFePO}(0,02)450$  y  $1\text{Fe}/\text{AlPO}-450$ .

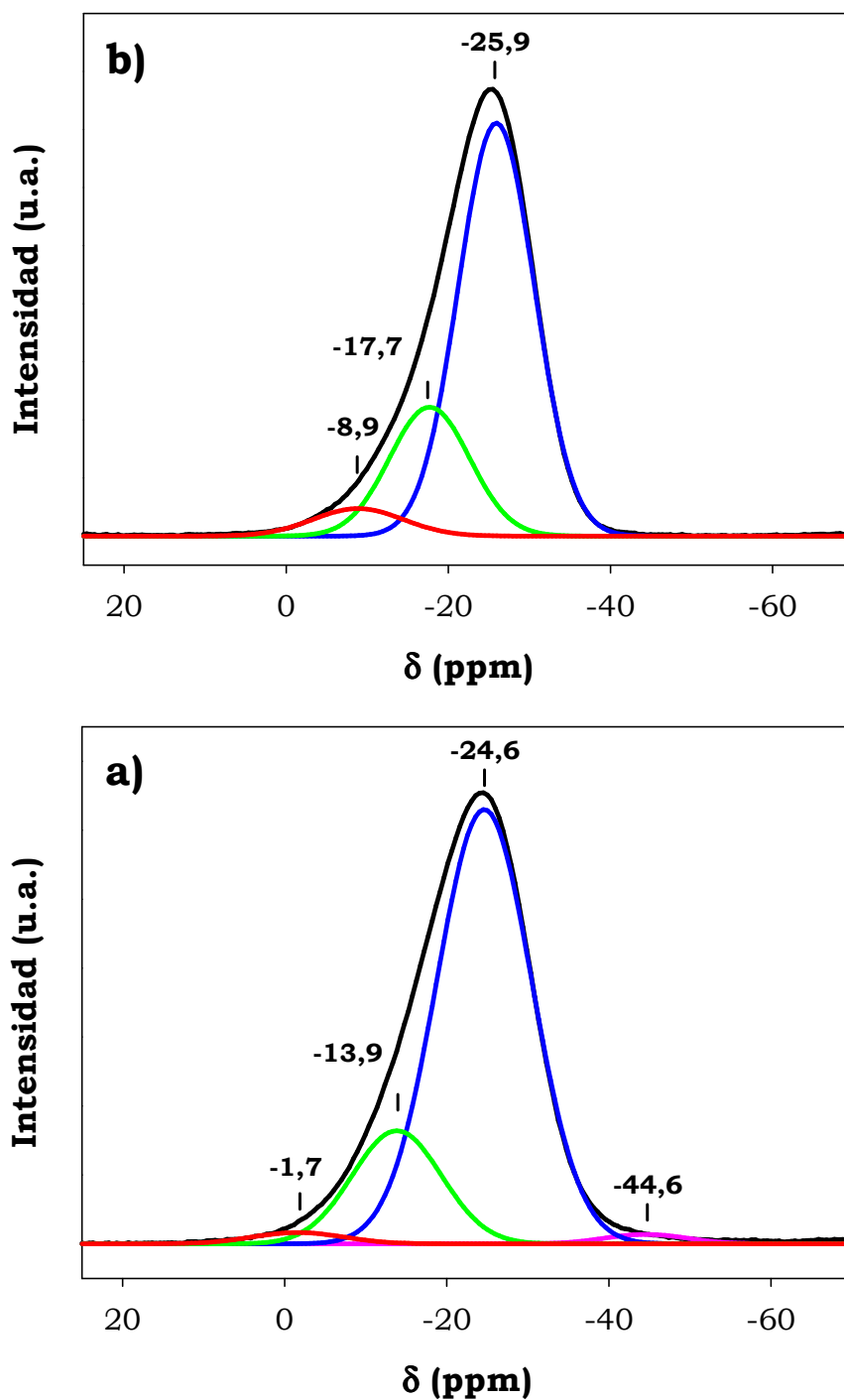
Catalizador	$\delta_{\text{Al}}(\text{ppm})$	Area (%)	$[\text{AlO}_4]/[\text{AlO}_6]$	$\delta_{\text{P}} (\text{ppm})$	Area (%)
$\text{AlFePO}(0,02)450$	+ 76,8	1,36	3,65	- 1,7	1,96
	+ 67,4	2,31		- 13,9	18,99
	+ 58,1	5,19		- <b>24,6</b>	77,57
	+ <b>42,4</b>	55,28		- 44,6	1,48
	-18,0	18,28			
	- <b>7,9</b>	17,58			
$1\text{Fe}/\text{AlPO}-450$	+ 57,0	1,57	3,58	- 8,9	5,60
	+ <b>39,8</b>	74,36		- 17,7	23,37
	+ 10,8	2,23		- <b>25,9</b>	71,03
	- 1,7	0,82			
	- <b>12,8</b>	15,98			
	- 21,7	3,89			
	- 29,5	1,15			

b) Espectros RMN de  $^{31}\text{P}$ :

En la Figura V.9.3.3 se muestran los espectros RMN de ángulo mágico del núcleo  $^{31}\text{P}$  obtenidos para los sistemas  $\text{AlFePO}(0,02)450$  y  $1\text{Fe}/\text{AlPO}-450$  y en la Figura V.9.3.4 se representa la deconvolución de dichos espectros. Asimismo, en la Tabla V.9.3.1 anterior, están recogidos los correspondientes valores de los desplazamientos químicos de las señales RMN del  $^{31}\text{P}$  para dichos sistemas, así como el área (%) de deconvolución de los mismos. El espectro  $^{31}\text{P}$  MAS NMR de ambos sistemas mostró una única señal ancha, junto a una serie simétrica de bandas laterales de giro (componentes SSB: Spinning Side Bands), lo que sugiere un rango de entornos similares para los núcleos de  $^{31}\text{P}$  en ambos sistemas. No obstante, la deconvolución de estas bandas anchas mostraron la presencia de cuatro componentes para el sistema  $\text{AlFePO}(0,02)450$  y tres componentes para el sistema  $1\text{Fe}/\text{AlPO}-450$ , lo que sugiere la existencia de diferentes entornos de coordinación para los átomos de fósforo en ambos sistemas. Así, para el sistema  $\text{AlFePO}(0,02)450$ , el valor de desplazamiento químico de la señal del  $^{31}\text{P}$  de la componente principal fue de  $-24,6$  ppm. Este desplazamiento químico corresponde a átomos de fósforo en coordinación tetraédrica con enlaces P-O-Al (por ejemplo  $[\text{P}(\text{OAl})_4]$  [64]. Luego se obtienen tres componentes más, a  $-1,7$  ppm (2%),  $-13,9$  ppm (19%) y  $-44,6$  ppm (1,5%), lo que indica que además de la componente principal  $[\text{P}(\text{AlO}_4)]$ , existen unidades  $\text{PO}_4$  unidas de diferente forma y/o coordinadas a unidades  $\text{Al}(\text{OP})_4$ ,  $\text{Al}(\text{OP})_6$  y  $\text{FeO}_4$ . Por tanto, estos sistemas poseen una estructura amorfa, en la cual las unidades  $\text{PO}_4$  se distribuyen aleatoriamente (en ambientes mayoritariamente tetraédricos) y el aluminio existe en ambientes o entornos tetraédricos y octaédricos. Igualmente sucede en el sistema soportado.

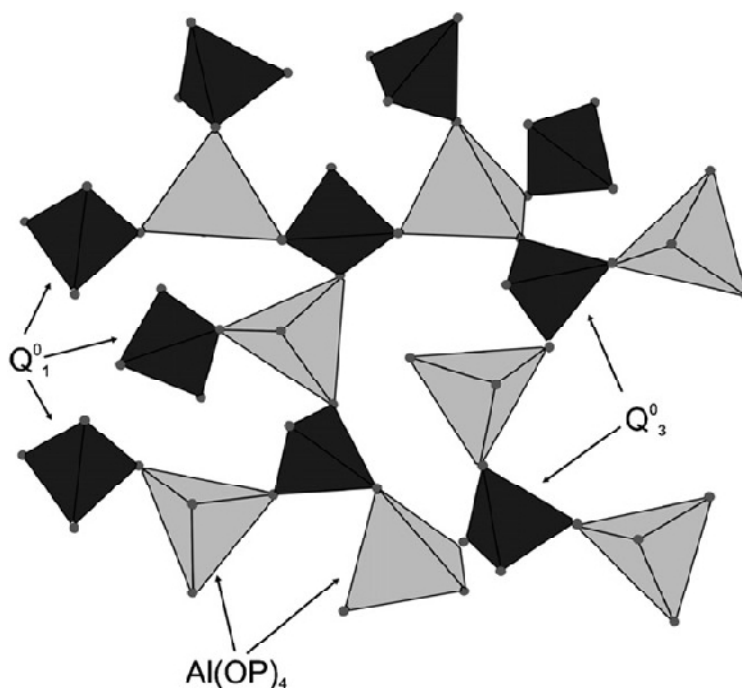


**Figura V.9.3.3.** Espectros RMN de  $^{31}\text{P}$  de ángulo mágico de los sistemas:  
a)  $\text{AlFePO}(0,01)450$  y b)  $1\text{Fe}/\text{AlPO}-450$ . (\*) bandas laterales de giro.



**Figura V.9.3.4.** Espectros RMN de  $^{31}\text{P}$  de ángulo mágico deconvolucionados de los sistemas: a)  $\text{AlFePO}(0,01)_{450}$  y b)  $1\text{Fe}/\text{AlPO-450}$ .

Además, el sistema 1Fe/AlPO-450, también presenta dos bandas de deconvolución. La principal a -25,9 ppm, debida, igual que en el sistema coprecipitado, a la presencia de especies  $[P(OAl)_4]$ , aunque esta señal aparece desplazada 1,3 ppm hacia valores más negativos de  $\delta$ , respecto al sistema coprecipitado. Du y col. [67] y otros autores [68,69], indican que generalmente, las señales del  $^{31}P$  se pueden clasificar en dos regiones, los picos con desplazamiento químico en la región de -19 ppm a -30 ppm que son atribuidos a especies de fósforo totalmente rodeadas o coordinadas de otras especies tetraédricas (u octaédricas) como por ejemplo  $[P(-OAl)_4]$ , y los picos en la región de 0 ppm a -19 ppm a especies con un menor grado de coordinación (tetraedros  $PO_4$  que no comparten todos sus vértices), Figura V.9.3.5.

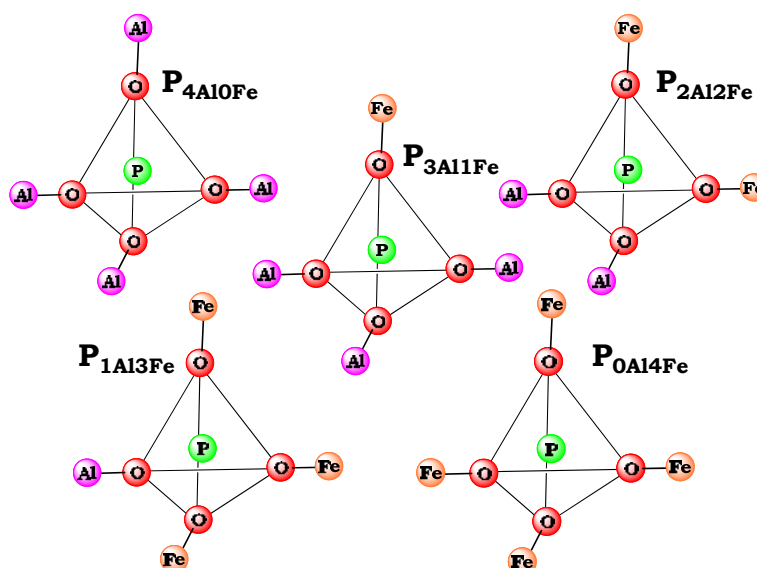


**Figura V.9.3.5.** Representación de la organización estructural de la red interna de los catalizadores con unidades tetraédricas  $PO_4$  (en negro) más o menos condensadas o coordinadas, compartiendo uno  $Q_1^0$  o tres vértices  $Q_3^0$ .

Además, la señal a -44,6 ppm, del sistema  $\text{AlFePO}(0,02)_{450}$ , de muy bajo peso estadístico (1,48%), puede ser asignada a unidades  $Q^3$  (ultrafosfato) [70]. Por tanto, en la estructura amorfa de los sólidos, los átomos de fósforo poseen distintos entornos de coordinación, como se indicó anteriormente.

Por otra parte, en base a los resultados obtenidos, parece ser que el sólido soportado presenta una estructura más similar al ortofosfato de aluminio, mientras que el sistema coprecipitado presenta cambios estructurales debidos a la incorporación del Fe a la estructura del fosfato.

En la Figura V.9.3.6, se representan de forma esquemática, a modo de ejemplo, algunos entornos de coordinación posibles para los átomos de fósforo en estos sistemas. Donde la distribución  $[\text{P}(\text{OAl})_4]$  es la unidad estructural dominante.



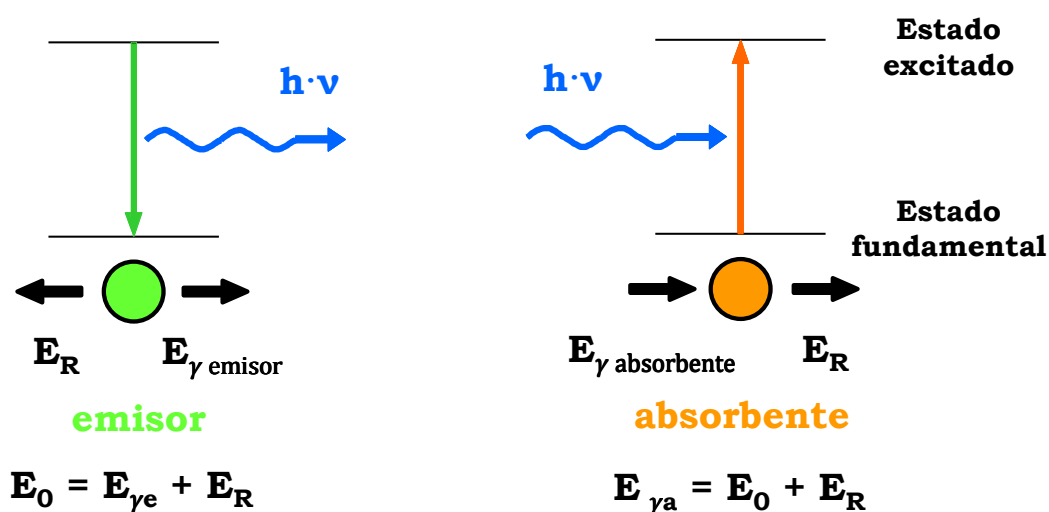
**Figura V.9.3.6.** Posibles estructuras de entornos de coordinación de los átomos de fósforo presentes en los catalizadores ( $x=n^\circ \text{ Al}$ ;  $y=n^\circ \text{ Fe}$ ;  $\text{P}_{x\text{Al}y\text{Fe}}$ ).

## **V.10. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER (MS)**

### **V.10.1. INTRODUCCIÓN [71]**

La espectroscopia Mössbauer, es una técnica espectroscópica basada en la emisión y la absorción resonante, por núcleos atómicos, de rayos gamma ( $\gamma$ ) libres de retroceso, en sólidos. Esta emisión y absorción resonante fue observada por primera vez por Rudolf L. Mössbauer en 1957 y es llamada el efecto Mössbauer en su honor. La espectroscopia Mössbauer es similar a la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN), en la que se estudian transiciones nucleares y es sensible a las interacciones electrón-núcleo como causa del desplazamiento químico RMN. Además, debido a la alta energía y a los extremadamente estrechos anchos de banda de los rayos gamma, es una de las técnicas más sensibles en términos de resolución de energía que tiene la capacidad de detectar cambios energéticos que oscilan entre  $10^{-11}$  -  $10^{-12}$  en energía.

El efecto Mössbauer se basa en procesos de absorción y emisión resonantes de radiación por núcleos atómicos libres de retroceso (Figura V.10.1.1). Consideremos un núcleo radioactivo de una determinada especie isotópica que se encuentra en un estado excitado, el cual vuelve al estado fundamental emitiendo un fotón, lo que supone un fuerte efecto de retroceso del átomo emisor debido a la alta energía de la radiación. Este fotón de energía  $E_\gamma$  puede ser absorbido por otro núcleo de la misma especie isotópica que se encuentre en el estado fundamental. La energía correspondiente a la transición estado excitado  $\leftrightarrow$  estado fundamental es  $E_0$ .

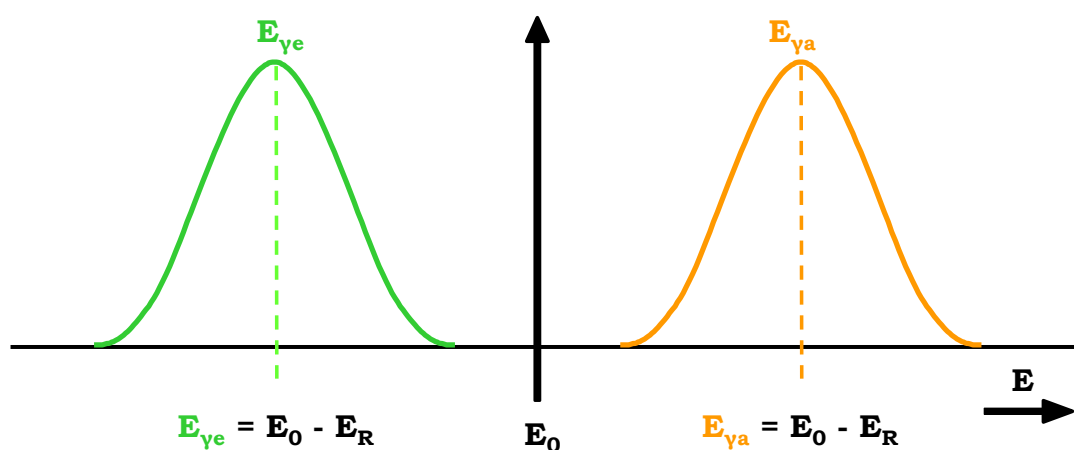


**Figura V.10.1.1.** Esquema representativo de los procesos de emisión y absorción resonantes.  $E_0$ : energía de la transición estado excitado  $\leftrightarrow$  estado fundamental;  $E_{\gamma e}$ : energía del proceso de emisión del fotón;  $E_{\gamma a}$ : energía del proceso de absorción del fotón;  $E_R$ : energía de retroceso.

La distribución espectral de los procesos de emisión y absorción del fotón corresponde a una curva tipo lorentziana con centros  $E_{\gamma e}$  y  $E_{\gamma a}$  respectivamente (Figura V.10.1.2). Las curvas de energía se encuentran

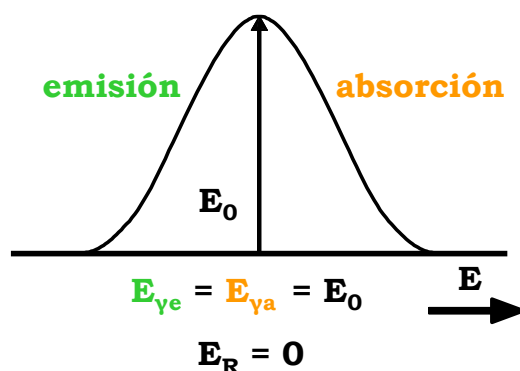


desplazadas del centro en un valor igual a  $E_R$ , hacia valores superiores en la escala de energía en el caso de la absorción ( $+E_R$ ) y hacia valores inferiores para el proceso de emisión ( $-E_R$ ).



**Figura V.10.1.2.** Distribución espectral de los procesos de emisión y absorción resonantes.

De forma que se va a producir la absorción resonante cuando las curvas del proceso de emisión y de absorción se superpongan, es decir, cuando no hay retroceso por parte del núcleo emisor y ni del núcleo absorbente,  $E_R = 0$  (Figura V.10.1.3).



**Figura V.10.1.3.-.** Superposición espectral de los procesos de absorción y emisión que da lugar a la absorción resonante.

En el caso de un sólido cristalino la emisión sin retroceso puede tener lugar, pero no se produce siempre. Para los sólidos la energía de retroceso del núcleo emisor es transferida al resto de átomos del sólido. Como la energía de retroceso es una fracción de la energía de vibración de la red cristalina, entonces puede aproximarse, según el modelo de Einstein, a:

$$E_R = (1-f) \cdot \hbar \cdot \omega_E \quad (\text{Ec.V.10.1.1})$$

La ecuación anterior (Ec.V.10.1.1) se refiere a la energía de retroceso aproximada.  $\omega_E$  es la frecuencia de Einstein: frecuencia a la que vibran de forma armónica e isotrópica todos los átomos de un sólido alrededor de su posición de equilibrio.

Se define  $f$  como el factor de Lamb-Mössbauer, y representa la fracción de átomos que pueden emitir la radiación  $\gamma$  sin experimentar retroceso. Por tanto para evitar el retroceso del núcleo hay que tratar que  $f$  sea lo mayor posible. Según el modelo de Debye obtenemos la siguiente expresión:

$$f = \exp \left( \frac{3}{4 \cdot k_B \cdot c^2} \cdot \frac{E_0^2}{m_n \cdot \theta_D} \cdot \left( 1 + \frac{4 \cdot T^2}{\theta_D^2} \int_0^{\theta_D/T} \frac{y}{e^y - 1} \cdot dy \right) \right) \quad (\text{Ec.V.10.1.2})$$

La Ec.V.10.1.2 expresa el factor de Lamb-Mössbauer según el modelo de Debye.  $\theta_D$  representa la temperatura de Debye,  $m_n$  es la masa del núcleo, y  $k_B$  la constante de Boltzmann.

Según la expresión,  $f$  va a ser más grande para:

- los núcleos más pesados: mayor valor de  $m_n$ .

- altas energías de enlace: altos valores para la temperatura de Debye,  $\theta_D$ .
- pequeñas energías de transición: pequeños valores de  $E_0$ .
- bajas temperaturas.

Pero aunque  $E_R=0$ , puede no producirse la superposición de las curvas de energía de emisión y absorción, pues la energía de transición de ambos procesos no tienen porqué ser iguales. La energía de la transición,  $E_0$ , varía con la densidad y entorno electrónico del núcleo implicado en dicha transición, y estas características pueden ser diferentes para los núcleos de la fuente y de la muestra (ver apartado de desplazamiento isomérico).

Entonces, para observar el efecto Mössbauer hay que establecer la condición de resonancia. Para ello se aplica a la fuente una velocidad adecuada, de forma que por efecto Doppler la energía del fotón emitido varía según la expresión:

$$\Delta E = E_0 \cdot v/c \quad (\text{Ec.V.10.1.3})$$

de esta manera se modula la energía de la radiación  $\gamma$  emitida, consiguiendo el solapamiento de las bandas de emisión y absorción.

### **Parámetros hiperfinos y el espectro Mössbauer:**

Como se dijo anteriormente, la espectroscopia Mössbauer tiene una resolución extremadamente fina en energía y puede detectar incluso cambios sutiles en el entorno nuclear de los átomos. El espectro Mössbauer se caracteriza por el número, posición, e intensidad de

las distintas señales de absorción. Estas características se deben a las interacciones hiperfinas existentes entre los núcleos atómicos. Típicamente, hay tres tipos de interacciones nucleares que son observadas: desplazamiento isomérico, desdoblamiento cuadrupolar, y desdoblamiento magnético.

- **Desplazamiento isomérico ( $\delta$ ):** (suma del desplazamiento químico y del desplazamiento térmico) refleja el enlace químico de los átomos y está relacionado con la densidad electrónica en el núcleo. Este parámetro describe la interacción electrostática entre orbitales electrónicos en el átomo y la carga nuclear. El desplazamiento isomérico es observado en los espectros como desplazamiento (tanto a la izquierda como a la derecha) de todos los picos correspondientes a un entorno atómico particular. Nos da información acerca del estado de oxidación del núcleo en particular, de la electronegatividad de los ligandos o átomos unidos a él, al carácter de los enlaces y al estado de spin.

Mide la interacción monopolar eléctrica resultante de la interacción electrostática entre la carga nuclear distribuida en un volumen finito y la carga electrónica distribuida dentro del núcleo (principal contribución de los electrones).

Este parámetro es diferente para el estado fundamental y excitado debido a las diferencias en el volumen nuclear, y también para la fuente y la muestra absorbente, por la diferente densidad electrónica. El desplazamiento isomérico ( $\delta$ ) se define como el resultado neto de la diferencia entre el desplazamiento isomérico de los fotones absorbidos ( $\delta_A$ ) y los emitidos ( $\delta_E$ ):

$$\delta = \delta_A - \delta_B = [|\Psi(0)|_A^2 - |\Psi(0)|_E^2] \cdot [\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_f] \text{ (Ec.V.10.1.4)}$$

donde:

$|\Psi(0)|_A$  = densidad electrónica en el núcleo absorbente.

$|\Psi(0)|_E$  = densidad electrónica en el núcleo emisor.

$\langle r^2 \rangle_e$  = radio cuadrático medio para el estado excitado.

$\langle r^2 \rangle_f$  = radio cuadrático medio para el estado fundamental.

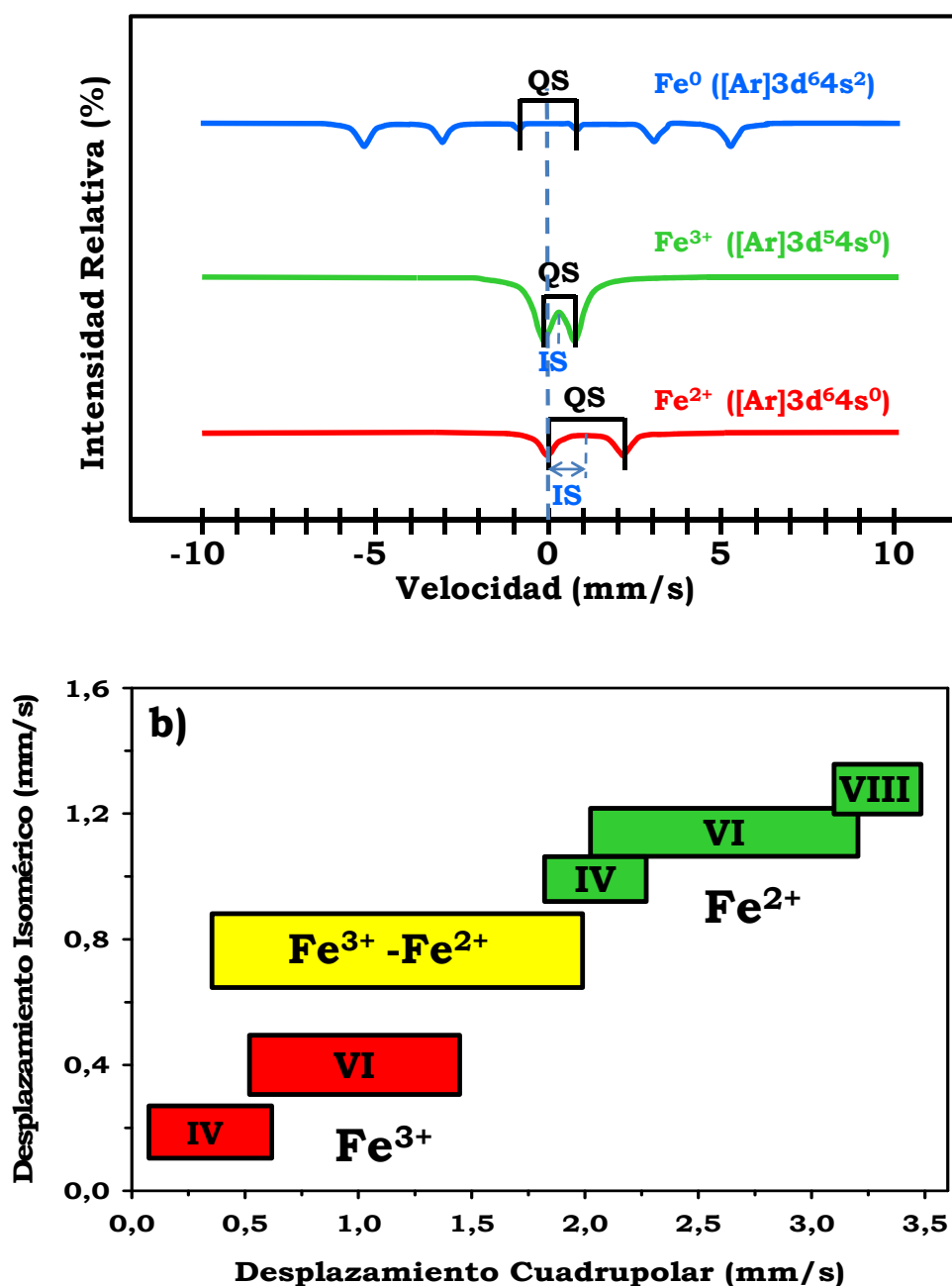
Si se acepta que la carga del núcleo es esférica, y teniendo en cuenta la corrección relativista  $[S(Z)]$ , entonces:

$$\delta = \delta_A - \delta_B = S(Z) \cdot \frac{Z \cdot e^2 \cdot R^2}{5 \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{\Delta R}{R} [|\Psi(0)|_A^2 - |\Psi(0)|_E^2] \text{ (Ec.V.10.1.5)}$$

Para el caso del hierro  $\Delta R/R$  es negativo, de forma que el desplazamiento isomérico va a disminuir cuando aumenta la densidad electrónica en el núcleo absorbente. La densidad electrónica del núcleo de la muestra va a estar afectada por los electrones internos y de valencia, así como por el efecto de la penetración orbital. En la Figura V.10.1.4 aparece representado el desplazamiento isomérico para el  $^{57}\text{Fe}$ , donde pueden apreciarse las zonas correspondientes a las diferentes densidades electrónicas del  $^{57}\text{Fe}$ . También se ha representado en la Figura V.10.1.4 el desplazamiento isomérico frente a desplazamiento cuadrupolar para distintos entornos de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ .

Como ejemplo se puede ver el cambio en el estado de valencia del  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , donde la aceptación de un electrón “d” al pasar de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , incrementa la repulsión entre los electrones 3d y 3s, y se dilata el volumen de la coraza electrónica, reduciendo la densidad de electrones 3s en el núcleo y produciendo así un aumento del corrimiento

isomérico. En este sentido, la oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ , se manifiesta en la disminución del corrimiento isomérico.



**Figura V.10.1.4.** a) Desplazamiento isomérico y cuadrupolar del  $^{57}\text{Fe}$  en distintos estados de oxidación. b) Desplazamiento isomérico frente a desplazamiento cuadrupolar para distintos entornos de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ .

Este parámetro proporciona información acerca del estado de oxidación y de la coordinación del átomo en estudio.

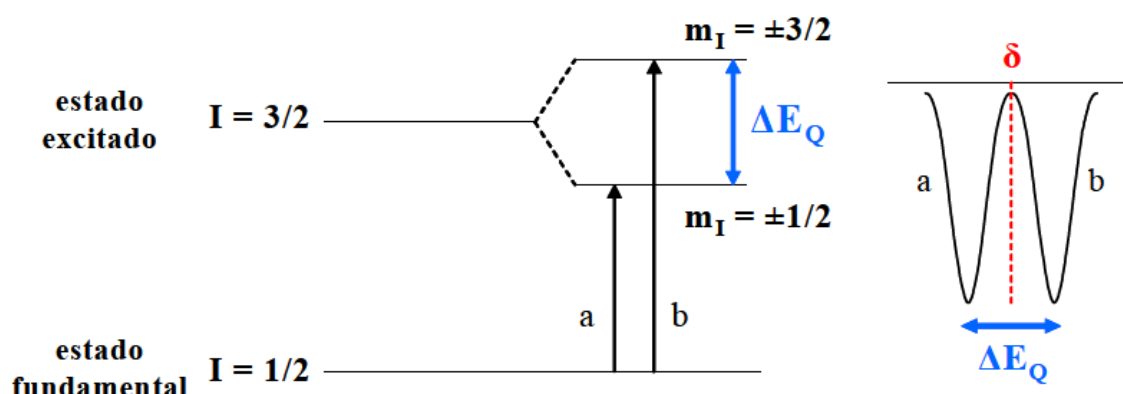
- **Desplazamiento o Escisión cuadrupolar ( $\Delta$  ó  $\Delta E_Q$ ):** aparece como resultado de la interacción electrostática entre el momento cuadrupolar eléctrico nuclear y el gradiente de campo eléctrico en el núcleo producido por una distribución asimétrica (no esférica) de carga alrededor del núcleo.

El núcleo presenta momento cuadrupolar cuando el espín nuclear es mayor a  $1/2$ ,  $I > 1/2$ , de forma que al interactuar con el gradiente de campo eléctrico produce un desdoblamiento de los niveles energéticos nucleares en  $m_I = I, I-1, \dots, -I$  estados. La diferencia de energía entre dos subniveles de energía con un valor de  $|m_I|$  dado, es lo que se denomina escisión cuadrupolar y viene dada por:

$$\Delta E_Q = \frac{e^2 \cdot q \cdot Q}{4} \cdot \frac{3m_I^2 - I(I+1)}{I(2I-1)} \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (\text{Ec.V.10.1.6})$$

La ecuación (Ec.V.10.1.6) corresponde a la expresión de la escisión cuadrupolar. Los distintos parámetros que aparecen en dicha ecuación son: **e**: carga del electrón; **eq**: gradiente de campo eléctrico; **Q**: momento cuadrupolar del núcleo;  **$m_I$** : número cuántico magnético; **I**: número cuántico de espín nuclear (valor máximo de  $m_I$ ), y  **$\eta$** : parámetro que define la asimetría del gradiente de campo eléctrico.

La Figura V.10.1.5 representa el desdoblamiento de los niveles nucleares que se produce en el caso del  $^{57}\text{Fe}$ :



**Figura V.10.1.5.** Esquema del desdoblamiento de los niveles nucleares en presencia de un campo eléctrico para el  $^{57}\text{Fe}$  y su correspondiente señal en el espectro Mössbauer.

El estado excitado  $I = 3/2$  se desdobra en dos estados, y el estado fundamental  $I = 1/2$  no se desdobra pues no presenta momento cuadrupolar, dando lugar según la regla de selección  $\Delta m = 0, \pm 1$  a 2 transiciones (transiciones a y b, Figura V.10.1.5). De modo que el espectro Mössbauer resultante consta de un doblete de absorción, denominado doblete cuadrupolar, con ambas líneas de igual intensidad. La separación entre estas dos líneas espectrales nos da el valor de la escisión cuadrupolar ( $\Delta E_Q$ ), y el valor medio corresponde al desplazamiento isomérico de la señal.

La contribución total al gradiente de campo eléctrico proviene principalmente de:

- La contribución de los electrones de valencia: la asimetría en la distribución de carga electrónica en la capa de valencia del átomo estudiado (disposición geométrica de las cargas, presencia de defectos, etc.).



- La contribución de la red: contribución de las cargas externas, es decir, las cargas de los iones que rodean al átomo en estudio.

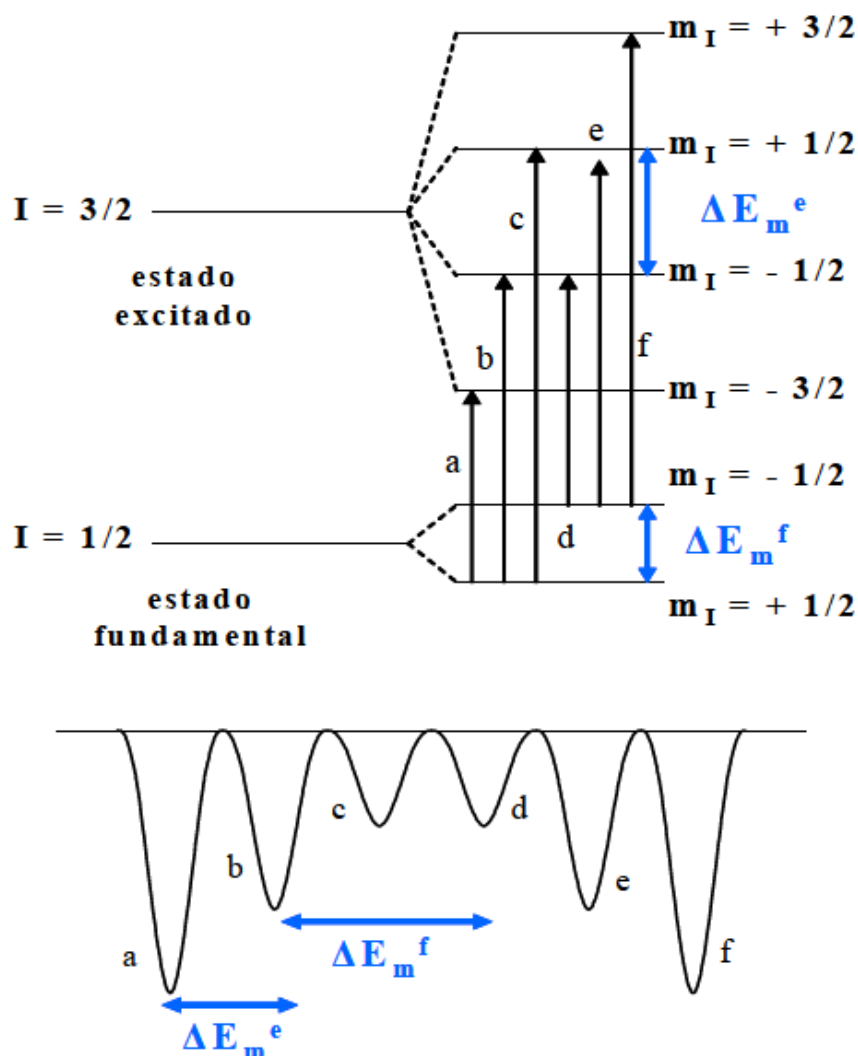
por tanto este parámetro proporciona información acerca de la de la red cristalina del núcleo y su deformación.

- **Desdoblamiento magnético hiperfino:** es la manifestación de la interacción magnética entre el momento magnético del núcleo asociado al espín nuclear, y un campo magnético, ya sea interno o externo.

Esta interacción da lugar a una degeneración de los niveles nucleares con espín nuclear  $I$  en  $2I + 1$  estados,  $I = I, I-1, \dots, -I$ . La diferencia de energía entre dos niveles viene dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta E_m = \frac{\mu \cdot H \cdot m_I}{I} \quad (\text{Ec.V.10.1.7})$$

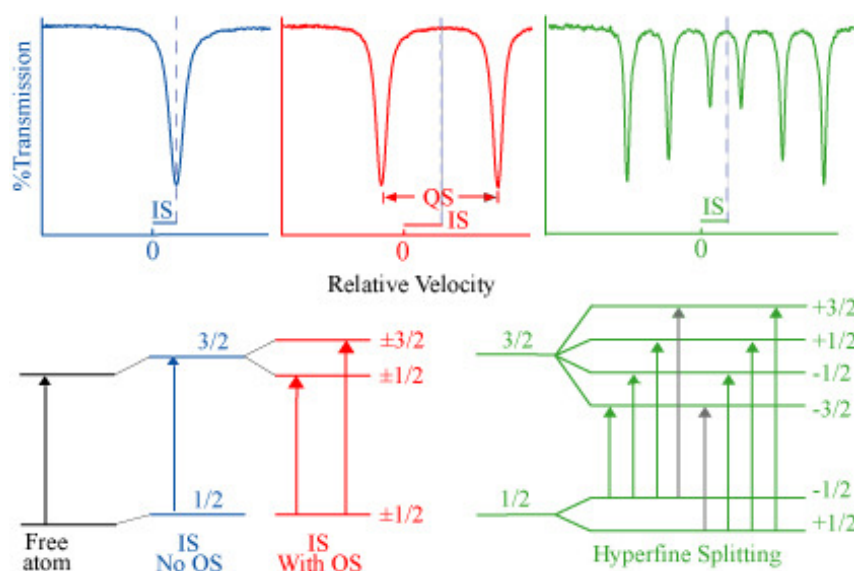
El desdoblamiento de niveles energéticos que se produce para el estaño está representado en la Figura V.10.1.6. El estado excitado  $I = 3/2$  se desdobra en dos estados, y el estado fundamental  $I = 1/2$  también, dando lugar según la regla de selección  $\Delta m = 0, \pm 1$  a seis transiciones (a,b,c,d,e,f). De modo que el espectro Mössbauer resultante consta de un sextuplete de absorción que presenta una relación de intensidades 3-2-1-1-2-3. El valor del desdoblamiento magnético para el nivel fundamental  $\Delta E_m^f$ , y excitado  $\Delta E_m^e$  es distinto. Si el campo magnético existente es interno, como éste depende de los electrones del núcleo, principalmente de los electrones desapareados, el desdoblamiento magnético va a proporcionar información sobre la configuración electrónica del núcleo en estudio.



**Figura V.10.1.6.** Esquema del desdoblamiento de los niveles nucleares en presencia de un campo magnético para el  $^{57}\text{Fe}$  y su correspondiente señal en el espectro Mössbauer.

Este parámetro nos da información acerca del comportamiento o propiedades ferromagnéticas o antiferromagnéticas del material analizado.

Por último, en la Figura V.10.1.7 se muestra, a modo de resumen, que cuando los átomos de la fuente de radiación  $\gamma$  ( $^{57}\text{Co}$ ) y del absorbente ( $^{57}\text{Fe}$ ) están en entornos locales diferentes sus niveles de energía nuclear son diferentes. El caso más simple (en azul), esto aparece en el espectro de transmisión como un cambio de la distancia mínima desde la velocidad cero; este cambio es generalmente llamado desplazamiento isomérico (IS). Los niveles  $1/2$  y  $3/2$  representan el spin nuclear, o momento angular intrínseco, números cuánticos,  $I$ . La interacción del momento cuadrupolar nuclear con el gradiente del campo eléctrico conduce a la división de los niveles de energía nucleares (rojo). Para el  $^{57}\text{Fe}$ , esto provoca que los picos individuales en el espectro de transmisión se dividan en dobletes (en rojo) que tiene un desplazamiento cuadrupolar (QS). Cuando un campo magnético está presente en el núcleo, tiene lugar un desdoblamiento Zeeman, dando un patrón sexteto (en verde). En el caso más simple, las áreas de las líneas varían en la proporción de 3:2:1:1:2:3.



**Figura V.10.1.7.** Parámetros hiperfinos y espectro Mössbauer del  $^{57}\text{Fe}$ .

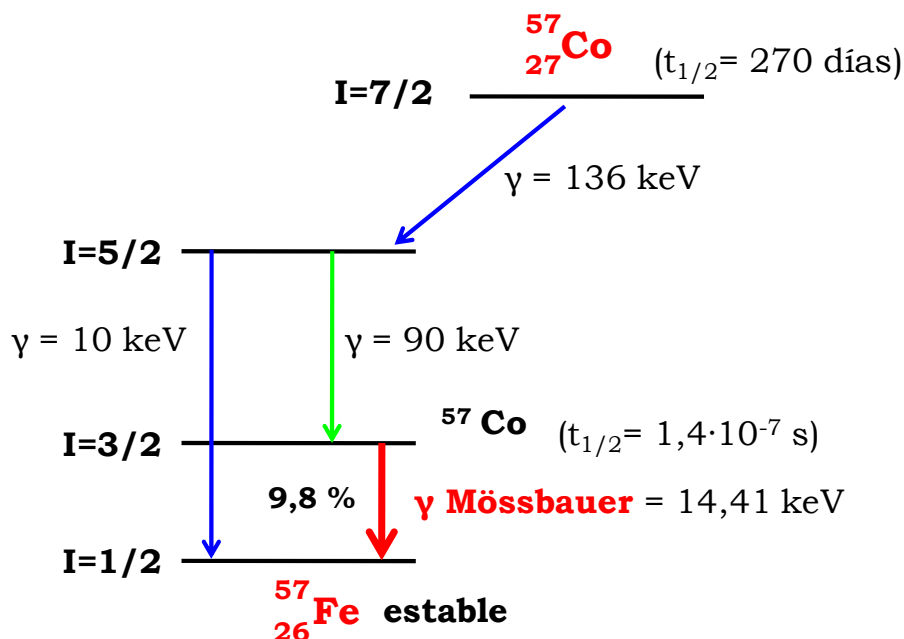
### V.10.2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

Un espectrómetro Mössbauer básico consta de una fuente radiactiva, una muestra absorbente, un transductor electromagnético que imprime un movimiento a la fuente, un detector y un analizador multicanal. La fuente radiactiva contiene el precursor radiactivo del isótopo Mössbauer, el cual se encuentra incorporado en una matriz adecuada. El  $^{57}\text{Co}$  (incorporado en una matriz de Rh) es el precursor del  $^{57}\text{Fe}$  y se desintegra dando lugar a la emisión de fotones  $\gamma$  con  $E_0 = 14.4$  keV, idóneos para espectroscopia Mössbauer, ya que la anchura natural de la línea de transición ( $\Gamma = 4.67 \cdot 10^{-9}$  eV), es suficientemente elevada para resolver las interacciones hiperfinas, siendo los valores del factor  $f$  elevados incluso a temperatura ambiente.

El  $^{57}\text{Co}$  decae en  $^{57}\text{Fe}$  con un tiempo de semidesintegración de  $\approx 270$  días desde el nivel excitado con  $I=7/2$ . Como podemos ver en el diagrama de decaimiento de la Figura V.10.2.1, solo el 9,8% de la desintegración de  $^{57}\text{Co}$  da lugar a la emisión de fotones  $\gamma$  con energía 14,41 keV.

Los espectros Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  de las muestras analizadas fueron obtenidos a temperatura ambiente con un espectrofotómetro de aceleración constante EG&G. La fuente de radiación gamma (10 mCi) fue  $^{57}\text{Co}$  en una matriz de Rh. La escala de velocidad se calibró usando el espectro de sextete magnético de una lámina de hierro de alta pureza como absorbente. Los espectros obtenidos fueron ajustados a perfiles tipo Lorentziana mediante el método de área mínima [72] y la calidad de ajuste fue controlada mediante la clásica  $\chi^2$ . El origen de la escala de

desplazamiento isomérico se determinó a partir del centro del espectro de  $\alpha$ -Fe, también realizado a temperatura ambiente.



**Figura V.10.2.1.** Esquema de las transiciones de decaimiento nuclear para la resonancia Mössbauer en  $^{57}\text{Fe}$ .

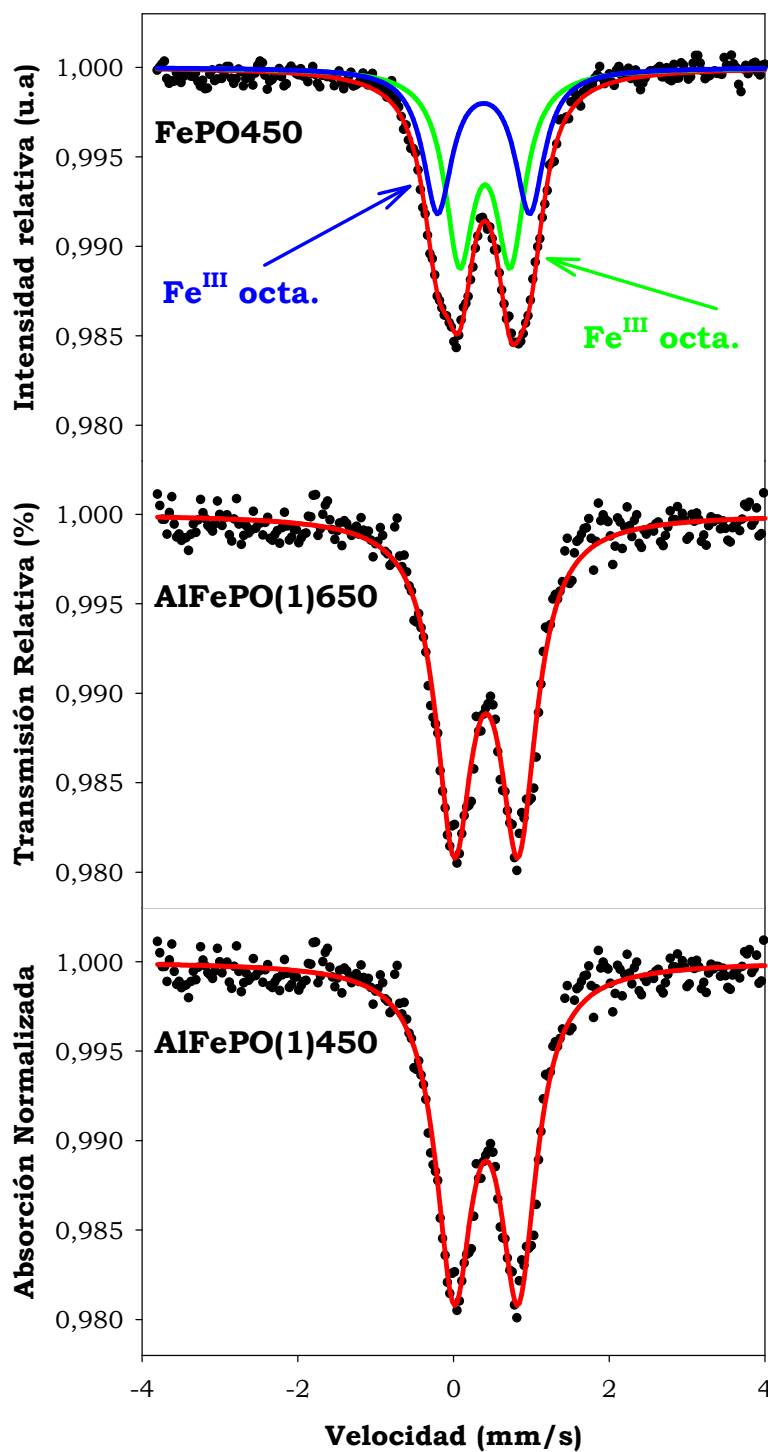
### V.10.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

En relación a los requisitos experimentales hay que decir que la radiación debetener una intensidad suficientemente alta, y ser monocromática, es decir, que todos los núcleos presentes deben tener el mismo entorno. Con respecto a la muestra, debe estar en forma sólida y el isótopo Mössbauer a estudiar debe estar presente en una cantidad suficiente para proporcionar una absorción resonante

significativa y medible. Por este motivo, solo se han realizado los análisis por espectroscopia Mössbauer de los sistemas de mayor contenido en hierro, ya que esta técnica se puede aplicar a sistemas con alto contenido en  $^{57}\text{Fe}$ , cuya abundancia natural relativa es tan solo del 2,119 %, mientras que la del isótopo más abundante del hierro, que es el  $^{56}\text{Fe}$  (y que será, lógicamente el más abundante en los sólidos) es del 91,754 %. Por esta circunstancia, antes de realizar el análisis por esta técnica, se debe enriquecer a las muestras en este isótopo mediante un intercambio isotópico o bien usar para la síntesis de los sistemas reactivos enriquecidos en  $^{57}\text{Fe}$ . De lo contrario, sería necesario dejar al espectroscopio Mössbauer mucho tiempo “iterando” para conseguir, mediante suficientes acumulaciones, un espectro de resolución aceptable. Este inconveniente se acentúa, lógicamente, para los sistemas catalíticos con menor contenido en hierro.

La espectroscopia Mössbauer proporciona un medio para determinar directamente el número de coordinación y el estado de oxidación del Fe. El desplazamiento isomérico ( $\delta$ ) es el principal indicador del estado de oxidación y de la coordinación. Además, la espectroscopia Mössbauer proporciona información sobre el grado de cristalinidad o distorsión asociada a un sitio estructural determinado, a través del desplazamiento cuadrupolar ( $\Delta$ ).

En la Figura V.10.3.1 se muestran los espectros Mössbauer correspondientes a los sistemas catalíticos coprecipitados de mayor contenido en hierro:  $\text{AlFePO}(1)450$ ,  $\text{AlFePO}(1)650$  y  $\text{FePO}450$ . Los datos de desplazamiento isomérico (I.S.) [ $\delta$  (mm/s)], desdoblamiento cuadrupolar (Q.S.) [ $\Delta$  (mm/s)], anchura de la línea [L.W. (mm/s)] y área relativa (%) correspondientes a dichos espectros, aparecen en la Tabla V.10.3.1., así como la asignación a las especies de hierro.



**Figura V.10.3.1.** Espectros experimentales (●), ajuste calculado (—) y señales de las componentes (—  $\text{Fe}^{3+}\text{O}_h$ ; —  $\text{Fe}^{3+}\text{O}_h$ ) de los espectros Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  en los sistemas de mayor contenido en hierro.

**Tabla V.10.3.1.-** Asignación de la señal, desplazamiento isomérico (I.S.) [ $\delta$  (mm/s)], desdoblamiento cuádrupolar (Q.S.) [ $\Delta$  (mm/s)], anchura de la línea [L.W. (mm/s)] y área relativa (%) correspondientes a los sistemas catalíticos de mayor contenido en hierro.

Catalizador	Asignación	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	L.W. (mm/s)	área relativa (%)
AlFePO(1)450	Doblete $^{VI}Fe(III)$	$0,419 \pm 0,05$	$0,823 \pm 0,008$	$0,566 \pm 0,012$	100
AlFePO(1)650	Doblete $^{VI}Fe(III)$	$0,392 \pm 0,09$	$0,800 \pm 0,012$	$0,532 \pm 0,019$	100
FePO450	Doblete (—) $^{VI}Fe(III)$	$0,387 \pm 0,08$	$1,183 \pm 0,015$	$0,452 \pm 0,028$	$43,81 \pm 9,62$
	Doblete (—) $^{VI}Fe(III)$	$0,405 \pm 0,07$	$0,654 \pm 0,012$	$0,452 \pm 0,010$	$56,19 \pm 6,81$



Como puede observarse, el ajuste de los espectros, dentro de parámetros estadísticos aceptables ( $\text{AlFePO}(1)450$   $\chi^2=0,544$ ;  $\text{AlFePO}(1)650$   $\chi^2=0,582$ ;  $\text{FePO}450$   $\chi^2=0,607$ ) produjo los siguientes parámetros Mössbauer:

- Para los sistemas mixtos, se obtuvieron un único doblete, en cada caso, con valores de desplazamiento isomérico ( $\delta$ ) y desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta$ ) de  $\delta=0,419 \pm 0,05$ ,  $\Delta=0,823 \pm 0,008$  para  $\text{AlFePO}(1)450$  y  $\delta=0,392 \pm 0,09$ ,  $\Delta=0,800 \pm 0,012$  para  $\text{AlFePO}(1)650$ . El valor de los parámetros hiperfinos no se afecta significativamente con el tratamiento térmico.

- En cuanto al fosfato de hierro  $\text{FePO}450$ , se obtuvieron dos dobletes, uno a menor valor de desplazamiento isomérico  $\delta=0,387 \pm 0,08$  y desdoblamiento cuadrupolar  $\Delta=1,183 \pm 0,015$ , y otro doblete con mayor valor de desplazamiento isomérico  $\delta=0,405 \pm 0,07$  y  $\Delta=0,654 \pm 0,012$  representados en color azul (—) y verde (—), respectivamente, en la Figura V.10.3.1.

En todos los casos, tanto en los sistemas mixtos como en el fosfato simple de hierro, en base a los valores de desplazamiento isomérico ( $\delta$ ) y desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta$ ), los espectros obtenidos, pueden adscribirse a la presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  con configuración de alto spin en coordinación octaédrica, lo cual está de acuerdo con la bibliografía [67, 83], donde se indica que los valores de  $\delta=0,1-0,33$  y  $\Delta=0,1-0,5$  corresponden a  $\text{Fe}^{3+}$  en coordinación tetraédrica y los valores de  $\delta=0,35-0,5$  y  $\Delta=0,5-1,5$  corresponden a  $\text{Fe}^{3+}$  en coordinación octaédrica. Los altos valores de desplazamiento cuadrupolar obtenidos en los tres sistemas, indican un alto desorden, distorsión o baja cristalinidad en la estructura interna de los mismos. Además, en el  $\text{FePO}450$  se

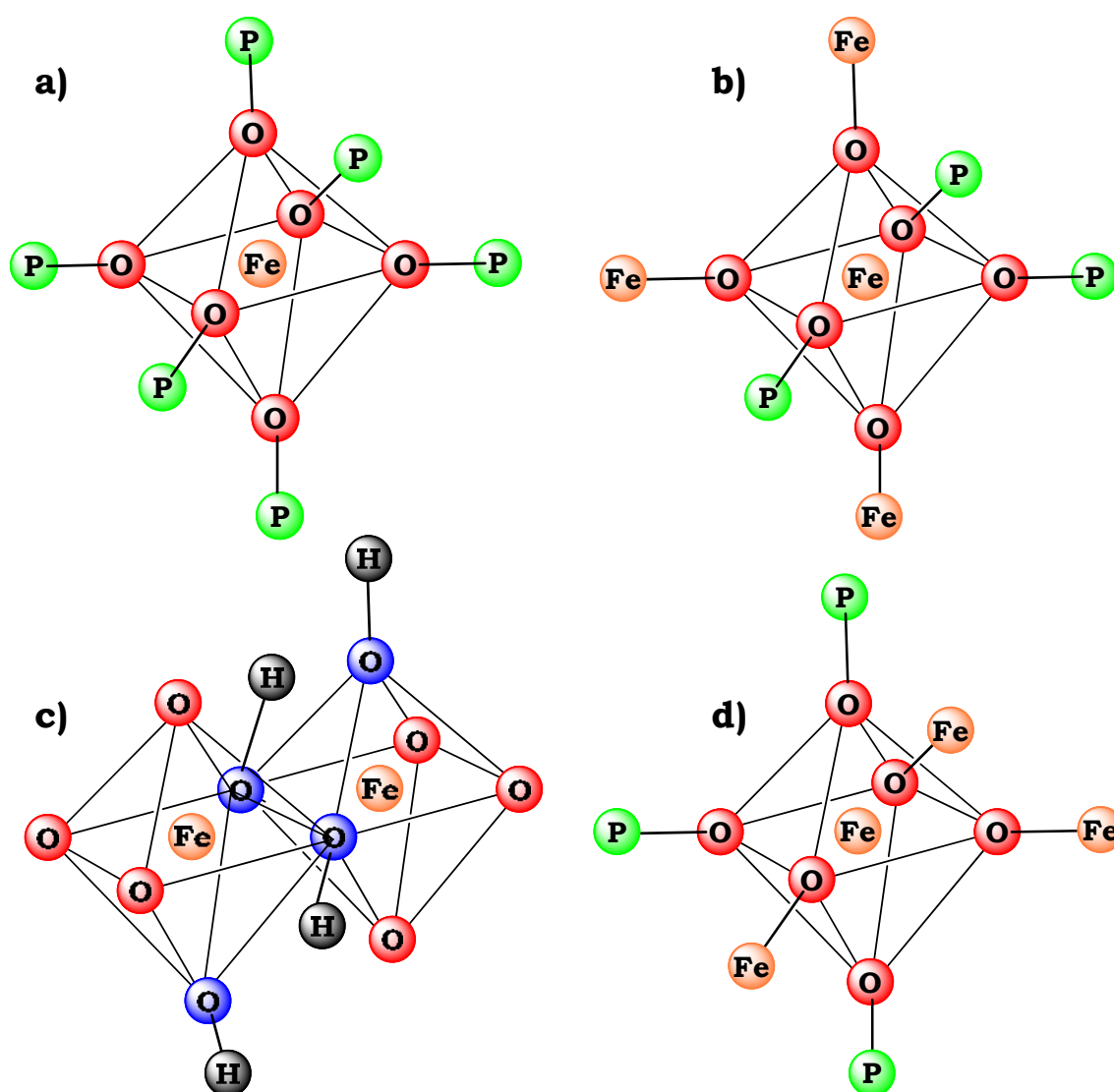
obteniendo dobletes con similar valor de  $\delta$  pero muy diferentes valores de  $\Delta$ , lo que indica la existencia de la presencia de iones  $\text{Fe}^{3+}$  localizados en sitios octaédricos con diferentes entornos locales. El valor de  $\Delta = 0,654 \pm 0,012$  indica una mayor simetría de la coordinación de los átomos de hierro. Por el contrario, el mayor valor de  $\Delta = 1,184 \pm 0,015$  obtenido para el segundo doblete, sugiere la existencia de otro entorno de menor simetría que el anterior, para las posiciones ocupadas por los átomos de hierro en este mismo catalizador. Por tanto, considerando el hecho de la existencia de un exceso de hierro superficial presente en estos sólidos, según indicaron los análisis por EDX, las unidades octaédricas  $\text{FeO}_6$  en este catalizador pueden estar aisladas unas de otras y conectadas o rodeadas solo por unidades tetraédricas  $\text{PO}_4$ , dando un entorno más ordenado ( $\text{—}$ ,  $\Delta = 0,654 \pm 0,012$ ), y también pueden existir esas unidades octaédricas  $\text{FeO}_6$  conectadas a otras unidades  $\text{FeO}_6$  y  $\text{PO}_4$ , dando un entorno con un menor nivel de ordenación ( $\text{—}$ ,  $\Delta = 1,183 \pm 0,015$ ). En este sentido, podemos sugerir también que en este entorno con mayor desorden, podrían estar incluidas especies de hierro (III) de tipo hidroxidatos ( $\text{FeOOH}$ ) [76,77], cuya posible existencia se indicó, en base a los resultados obtenidos, en los análisis DRIFT y UV-vis. Así, en los sistemas  $\text{AlFePO}(1)450$  y  $\text{AlFePO}(1)650$ , con valores similares de  $\Delta$  al entorno de hierro más ordenado del sistema  $\text{FePO}450$ , cabría esperar la posible presencia también de este tipo de coordinación más simétrica, es decir, unidades octaédricas  $\text{FeO}_6$  aisladas unas de otras y conectadas o rodeadas solo por unidades tetraédricas  $\text{PO}_4$ . Además, hay que indicar que, los dobletes de  $\text{Fe}^{3+}$  de todas las muestras se caracterizan por un valor elevado de anchura de línea (L.W.), lo que indica que estos dobletes representan o describen una distribución variada de entornos de coordinación para los átomos de hierro que podrían comprender desde

la coordinación tetraédrica hasta la octaédrica, aunque la mayoritaria sea esta última.

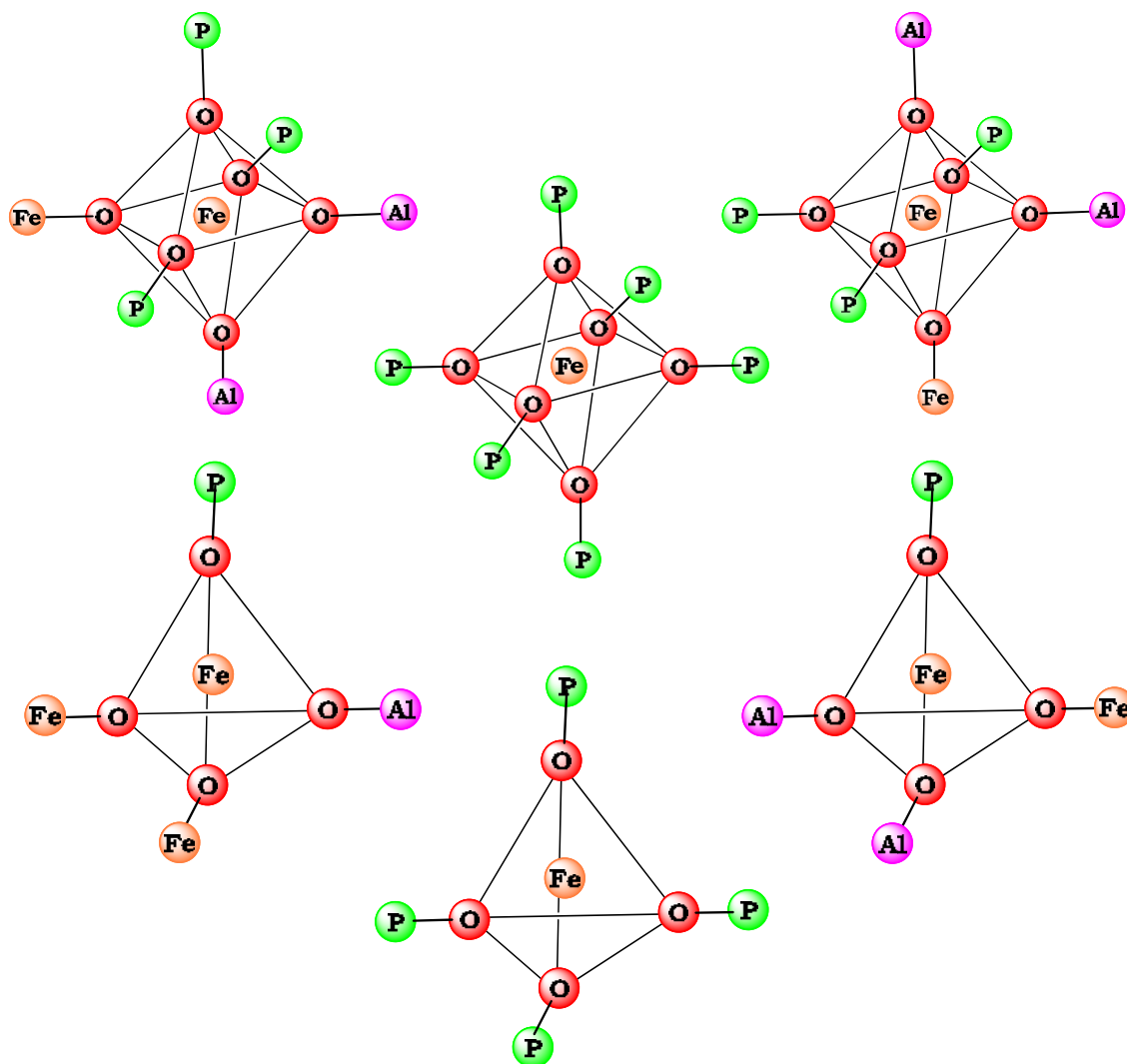
Para concluir, en la Figura V.10.3.2, se muestran las diferentes estructuras propuestas para estos sistemas de alto contenido en hierro en base a los entornos de coordinación de los átomos de hierro. Hay que indicar que esta figura es solo un ejemplo de la posible estructura de estos catalizadores, y que otras disposiciones entre octaedros y tetraedros de Fe, Al y P, en proporción o relación diferente, alrededor de las posiciones de los átomos de hierro también son posibles. Además, los entornos descritos en la Figura V.10.3.2, no representan la imagen o estructura total del catalizador sino que tan solo describen el entorno inmediato alrededor de un átomo de hierro. En esta figura, la representación c) corresponde a la unidad estructural de todos los óxidos e hidróxidos férricos que es el octaedro  $\text{Fe}_3(\text{OH})_3$ , representada como dos unidades octaédricas distorsionadas compartiendo vértices, que también pueden existir de forma aislada. Los átomos de oxígeno unidos a los de hidrógeno (grupos hidroxilos) se han representado en color azul.

Por otra parte, y a pesar de que no se ha podido realizar el análisis por espectroscopia Mössbauer de los sistemas de menor contenido en hierro (como se explicó al principio de este apartado), y debido a la mayor proporción de aluminio respecto a hierro que presentan estos sistemas, cabe esperar que el desorden interno de la estructura de estos catalizadores será mayor aún que en los sistemas de mayor contenido en hierro. Así, cabría esperar, la presencia de Fe tanto en coordinación tetraédrica ( $\text{FeO}_4$ ) como octaédrica ( $\text{FeO}_6$ ), rodeadas ambas unidades por otras unidades octaédricas o tetraédricas  $\text{FeO}_6$ ,  $\text{FeO}_4$ ,  $\text{AlO}_4$ ,  $\text{AlO}_6$  y  $\text{PO}_4$ , ya que por espectroscopia Raman y RMN se ha confirmado la presencia de dichas especies. A modo de ejemplo se

muestran en la Figura V.10.3.3 las estructuras de posibles entornos de coordinación de átomos de hierro en los sistemas de menor contenido de hierro. Al igual que se indicó para los sistemas de mayor contenido de hierro, los entornos descritos en la Figura V.10.3.3, no representan la imagen o estructura total del catalizador sino que tan solo describen el entorno inmediato alrededor de un átomo de hierro.



**Figura V.10.3.2.** Posibles entornos octaédricos de los átomos de hierro en FePO<sub>4</sub>50 (a.- mayor simetría de coordinación; b, c, d- menor simetría de coordinación), AlFePO(1)450 y AlFePO(1)650 (a).



**Figura V.10.3.3.** Algunos de los posibles entornos octaédricos y tetraédricos de los átomos de hierro en los catalizadores de menor contenido en hierro.

Como se indicó anteriormente para los sistemas de mayor contenido en hierro, para los de menor contenido, esta figura es solo un

ejemplo de la posible estructura de estos catalizadores, y que otras disposiciones entre octaedros y tetraedros de Fe, Al y P, en proporción o relación diferente, alrededor de las posiciones de los átomos de hierro también son posibles.

#### **V.4.- Bibliografía Capítulo V: Caracterización Estructural.**

- [1] “*Elements of X-ray crystallography*”- L. V. Azaroff, McGraw-Hill, (1968).
- [2] V. Pávlov in “*Física del Estado Sólido*”, ed. Bibfismat, 1st edn., 1985.
- [3] F.M. Bautista, J.M. Campelo, D. Luna, J.M. Marinas, R.A. Quirós, *Appl. Catal. B*, 70, 61 (2007).
- [4] X. Wang, Y. Wang, Q. Tang, Q. Guo, Q. Zhang, H. Wan, *J. Catal.*, 217, 457 (2003).
- [5] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, M.T. Siles, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 130, 803 (2000).
- [6] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas,

- M.R. Urbano, *J. Mater. Chem.*, 4(2), 311 (1994).
- [7] “*Thermogravimetric analysis. A review*”- A.W. Coats, J.P. Redfern Analyst (1993) 906.
- [8] C. J. Keatch y D. Dollimore in “*An Introduction of Thermogravimetry*”, ed. Heyden, 2nd edn., 1975.
- [9] M. E. Brown, “*Introduction to thermal analysis. Techniques and applications*”, Chapman y Hall, New York, 1988.
- [10] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas y A.A. Romero, *Appl. Catal. A*, 96, 175 (1993).
- [11] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, M.C. Moreno, A.A. Romero, J.A. Navio y M. Macias, *J. Catal.*, 173, 333 (1998).
- [12] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, G. Colon, J.A. Navio y M. Macias, *J. Catal.*, 179, 483 (1998).
- [13] N. Garino, A. Bedini, A. Chiappone, C. Gerbaldi, *Electrochim Acta*, 184, 381 (2015).
- [14] Y. Xu, Y. Lu, P. Yin, L. Yan, Z. Yang, R. Yang, *J. Matter. Process. Tech.*, 204, 513 (2008).
- [15] C. Delacort, C. Wurm, M. Mocrette, C. Masquelier, *Chem. Mater*, 15, 5051 (2003).
- [16] Z. M. Khoshhesab, “*Reflectance IR Spectroscopy, in Infrared Spectroscopy*” – Materials Science, Engineering and Technology, capítulo 11, Ed: Theophile Theophanides. InTech, 2012 (ISBN:



978-953-51-0537-4)

- [17] A.R. Hind, S. K. Bhargava, A. McKinnon, *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, 91 (2001).
- [18] Kendix, E. L., "Transmission and Reflection (ATR) Far-Infrared Spectroscopy Applied in the Analysis of Cultural Heritage Materials. Alma Mater Studiorum -Università di Bologna. Tesis doctoral, 2009.
- [19] J. Madejová, P. Komadel, "*Baseline studies of the Clay Minerals Society source clays: infrared methods*". *Clays and Clay Minerals*, 49, 410 (2001).
- [20] "Química Inorgánica. Principios y Aplicaciones". Butler&Harrod. Addison\_Wesley Iberoamericana, 1989.
- [21] G. Xiao-Hong, L. Qing, C. Guang-Hao, S. Chii, *J. Colloid Interface Sci.*, 289, 319 (2005).
- [22] S.V. Stefanovsky, O.I. Stefanovsky, M.B. Remizov, E.A. Belanova, P.V. Kozlov, Ya.S. Glazcova, A.V. Sovolev, I.A. Presniakov, S.N. Kalmykov, B.F. Myasoedov, *J. Nucl. Mater.*, 466, 142 (2015).
- [23] P. Bonet, J.M.M. Millet, C. Leclercq, J.C. Vedrine, *J. Catal*, 158, 128 (1996).
- [24] "Fourier Transform infrared spectrometry"- P.R. Griffiths, J.A. de Haseth, Wiley-Interscience (2007), ISBN-13:978-0-471-19404-0.
- [25] F.M. Bautista, B. Delmon, *Appl. Catal. A*, 130, 47 (1995).
- [26] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, *Appl. Catal. A*, 96, 175 (1993).

- [27] J.M. Campelo, M.S. Climent, J.M. Marinas, A.A. Romero, J.A. Navio, M. Macias, *J.Mater. Chem.*, 5, 2019 (1995).
- [28] T. Lindblad, B. Rebenstorf, Z-G. Yan, S.L.T. Andersson, *Appl. Catal. A*, 112, 187 (1994).
- [29] S.V. Stefanovsky, O.I. Stefanovsky, M.B. Remizov, E.A. Belanova, P.V. Kozlov, Ya.S. Glazkova, A.V. Sobolev, I.A. Presniakov, S.N. Kalmykov, B.F. Myasoedov, *J. Nucl. Mater.*, 466, 142 (2015).
- [30] “*Handbook of FT-Raman spectroscopy*”- I.R. Lewis, H.G.M. Edwards, ISBN: 08247-0557-2, Marcel Dekker, Inc. ISBN:0-8247-0557-2
- [31] D.J. Gardiner en “*Practical Raman Spectroscopy*”, Cap. 1, Ed. D. J Gardiner y P.R. Graves. Springer-Verlay Berlin Heidelberg, 1989.
- [32] T.J. Dines, *Spectroscopy Europe*, 8, 27 (1996).
- [33] K. Joseph, R. Asuvathraman, R. Venkata Krishnan, T.R. Ravindran, R. Govindaraj, K.V. Govindan Kutty, P.R. Vasudeva Rao, *J. Nucl. Mater.*, 452, 273 (2014).
- [34] R.K. Brow, *J. Non-Cryst. Solids*, 1, 263 (2000).
- [35] A. Sanic, A. Mogus-Milankovic, K. Furic, V. Bermanec, C.W. Kim, D.E. Day, *J. Non-Cryst. Solids*, 353, 1070 (2007).
- [36] L. Zhang, R.K. Brow, *J. Am. Ceram. Soc.*, 94, 3123 (2011).
- [37] A. Mogus-Milankovic, B. Pivac, K. Furic, D.E. Day, *Phys. Chem. Glasses*, 38, 74 (1997).
- [38] X. Fang, C.S. Ray, A. Mogus-Milankovic, D.E. Day, *J. Non-Cryst. Solids*, 283, 162 (2001).

- [39] A. Mogus-Milankovic, A. Gajovic, A. Santic, D.E. Day, *J. Non-Cryst. Solids*, 289, 204 (2001).
- [40] P.A. Bingham, R.J. Hand, O.M. Hannant, S.D. Forder, S.H. Kilcoyne, *J. Non-Cryst. Solids*, 355, 1526. (2009).
- [41] Y.M. Lai, X.F. Liang, S.Y. Yang, J.X. Wang, L.H. Cao, B. Dai, *J. Mol. Struct.*, 992, 84 (2011).
- [42] Y.M. Lai, X.F. Liang, S.Y. Yang, J.X. Wang, B.T. Zhang, *J. Mol. Struct.*, 1013, 134 (2012).
- [43] Y. Yifen, J. Dehua, C. Xiangsheng, B. Beiya, H. Xihuai, *J. Phys. Colloq.*, 46, 311 (1985).
- [44] Y. Yifen, J. Dehua, C. Xiangsheng, B. Beiya, H. Xihuai, *J. Non-Cryst. Solids.*, 80, 147 (1986).
- [45] M Shi, Y. Liang, L. Chai, X. Min, Z. Zhao, S. Yang, *J. Mol. Struct.*, 1081, 389 (2015).
- [46] G. Qiang, F. Fengtao, G. Meiling, F. Zhaochi, L. Can, *Chin. J. Catal.*, 33, 106 (2012).
- [47] S.T. Reis, A. Mogus-Milankovic, V. Licina, J.B. Yang, M.Karabulut, D.E. Day, R.K. Brow, *J. Non-Crist. Solids*, 353, 151 (2007).
- [48] Y.M. Lai, X.F. Liang, S.Y. Yang, J.X. Wang, L.H. Cao, B. Dai, *J. Mol. Struct.*, 922, 84, (2011).
- [49] S. Chakraborty, A.K. Arora, *Vibrat. Spect.*, 61, 99 (2012).
- [50] L. Zhang, R.K. Brow, M.E. Schlesinger, L. Ghussn, E.D. Zanutto, *J. Non-Crist. Solids*, 356, 1252 (2010).

- [51] A. Mogus-Milankovic, A. Sanic, S.T. Reis, K. Furic, D.E. Day, J. Non-Cryst. Solids, 353, 1070 (2007).
- [52] Q. Yuan, Q. Zhang, Y. Wang, *J. Catal.*, 233, 221 (2005).
- [53] A. Ribera, I.W.C.E. Arends, S. de Vries, J. Perez-Ramirez, R.A. Sheldon, *J. Catal.*, 195, 287 (2000).
- [54] G. Centi, S. Perathoner, F. Pino, R. Arrigo, G. Giordano, A. Katonic, V. Pedula, *Catal. Today*, 110, 211 (2005).
- [55] K. Sun, H. Xia, Z. Feng, R. Van Santen, E. Hensen, C. Li, *J. Catal.*, 254, 383 (2008).
- [56] S. Bordiga, R. Buzzoni, F. Geobaldo, C. Lamberti, E. Gianello, A. Zecchina, G. Leofanti, G. Petrini, G. Tozzolo, G. Vlaic, *J. Catal.*, 158, 428 (1996).
- [57] S. Wischnitzer, “*Introduction to Electron Microscopy*”, Pergamon Press, New York, 3<sup>a</sup> Edición (1981).
- [58] J.V. Sanders, “*The Electron Microscopy of Catalysis*”, Catal. Sci. Technol., J.R. Anderson y M. Boudart (Eds.), Springer Verlag. Berlín, 7, 53 (1990).
- [59] M. Yashima, K. Ohtake, M. Kakihana, H. Arashi y M. Yoshimura, *J. Phys. Chem. Solids*, 57, 17 (1996).
- [60] P. Nagaraju, Ch. Srilakshmi, Nayeem Pasha, N. Lingaiah, I. Suryanarayana, P.S. Sai Prasad, *Appl. Catal. A: General*, 334, 10 (2008).
- [61] ESCUDERO, Alberto. “*Resonancia Magnética Nuclear Aplicada al Estado Sólido*”. Anales de la Real Sociedad Española de Química,

ISSN 1575-3417, N°. 2, 2004, pags. 27-36. Sevilla – España.

- [62] J. Sanz, J.M. Campelo, J.M. Marinas, *J. Catal.*, 130, 642 (1991).
- [63] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, *Appl. Catal. A: General*, 96, 175 (1993).
- [64] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, M.C. Moreno, A.A. Romero, J.A. Navio y M. Macias, *J. Catal.*, 173, 333 (1998).
- [65] S. Wegner, L. van Wüllen, G. Tricot, *J. Non-Crystal. Solids*, 354, 1703 (2008).
- [66] H. ren, F. Xin, *Catal. Commun.*, 7, 848 (2006).
- [67] Y. Du, Y. Yang, S. Liu, N. Xiao, Y. Zhang, F. Xiao, *Microporous Mesoporous Mater.*, 114, 250 (2008).
- [68] L. Wang, B. Tian, J. Fan, X. Liu, H. Yang, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *Microporous Mesoporous Mater.*, 67, 123 (2004).
- [69] X. Qi, J. Li, T. Ji, Y. Wang, L. Feng, Y. Zhu, X. Fan, C. Zhang, *Microporous Mesoporous Mater.*, 122, 36 (2009).
- [70] R.J. Kirkpatrick, R.K. Brow, *Sol. Stat. Nucl. Magn. Reson.*, 5, 9 (1995).
- [71] Tesis Doctoral *Ines Rodriguez Sánchez*. Departamento de Química Inorgánica, UCO. 2008.
- [72] W. Künding, *Nucl. Instr. And Meth*, 75, 336 (1969).
- [73] C.M. Cardile, N.J. Tapp, N.B. Milestone, *Zeolites*, 10, 90 (1990).
- [74] R. Alcantara, M. Jaraba, P. Lavela, J.L. Tirado, J.C. Jumas, J.

- Olivi J. *J. Power Sources*, 135, 281 (2004).
- [75] Y. Wang, K. Otsuka, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 111, 341 (1996).
- [76] L. Peng, J. Li, J. Yu, G. Li, Q. Fang, R. Xu, *C.R. Chimie*, 8, 541 (2005).
- [77] N. Rajic, D. Stojackovic, D. Hanzel, N. Zabukovec Logar, V. Kaucic, *Microporous Mesoporous Mater.*, 55, 313 (2002).
- [78] A. Brückner, U. Lohse, H. Mehner, *Microporous Mesoporous Mater.*, 20, 207 (1998).
- [79] B. M. Al-Hasni, G. Mountjoy, E. Barney, *J. Non-Crystal. Solids*, 380, 141 (2013).
- [80] P. Stoch, W. Szczerba, W. Bodnar, M. Ciecinska, A. Stoch, E. Burkel, *Phys. Chem. Phys.*, 16, 19917 (2014).
- [81] H. Hentit, K. Bachari, M.S. Ouali, M. Womes, B. Benaichouba, J.C. Jumas, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 275, 158 (2007).
- [82] V. Klimas, K. Mazeika, V. Jasulaitiene, A. Jagminas, *J. Fluorine Chem.*, 170, 1 (2015).
- [83] V. Klimas, K. Mazeika, V. Pakstas, E. Spudulis, *J. Fluorine Chem.*, 173, 55 (2015).



# Capítulo VI

## *Propiedades Ácido-Base y Redox*

---





## **VI.1. INTRODUCCIÓN**

De acuerdo con las definiciones de Brönsted y Lewis, un compuesto ácido es aquel que tiende a dar un protón o a aceptar un par de electrones, mientras que uno básico es aquel que tiende a aceptar un protón o a ceder un par de electrones. Debido a la heterogeneidad en la composición y superficie de los catalizadores, estos no presentan un sólo tipo de centros (ácidos o básicos), sino que normalmente presentan los dos, con mayor abundancia en alguno de ellos.

Dado el enorme interés que presentan las propiedades ácido-básicas de los catalizadores, tanto desde el punto de vista teórico como industrial (sobre todo en la química del petróleo), se han desarrollado multitud de procedimientos para la determinación de las mismas. Muchos de ellos permiten hacer distinciones entre centros de tipo Brönsted y de Lewis y, al mismo tiempo, caracterizar la superficie en términos de naturaleza, número y fortaleza de centros ácidos y/o básicos.

En la presente Memoria, se ha llevado a cabo un estudio de las propiedades ácido-básicas y redox de los sistemas catalíticos, para lo cual, se han empleado una serie de procedimientos, utilizados habitualmente en la caracterización química superficial de los catalizadores heterogéneos, que implican técnicas de quimisorción de moléculas sonda. Éstas suministran información de los centros de adsorción con características químicas específicas, ácidas, básicas o redox dependiendo de la naturaleza de la molécula utilizada.

La determinación de la acidez superficial se ha llevado a cabo por adsorción, en fase gaseosa, de una base como es la piridina utilizando la técnica de desorción térmica programada de piridina (TPD-Pi). Esto permitirá obtener la suma de centros Brønsted y Lewis dado que dicha base se adsorbe sobre ambos tipos de centros. Además, la desorción de la base a diferentes temperaturas permitirá evaluar, también, la fortaleza de tales centros.

Por su parte, la determinación de los centros susceptibles de ser reducidos (o con capacidad para reducirse) se ha llevado a cabo empleando la técnica de termorreducción programada de hidrógeno (TPR-H<sub>2</sub>).

La principal ventaja de las técnicas empleadas, en esta Memoria, en la determinación de las propiedades químicas superficiales de los sólidos es que al realizarse en fase gaseosa permiten medir la acidez, basicidad o propiedades redox de los sólidos objeto de estudio bajo unas condiciones experimentales próximas a las que se emplearán en las reacciones de oxidación.

## **VI.2. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÁCIDAS**

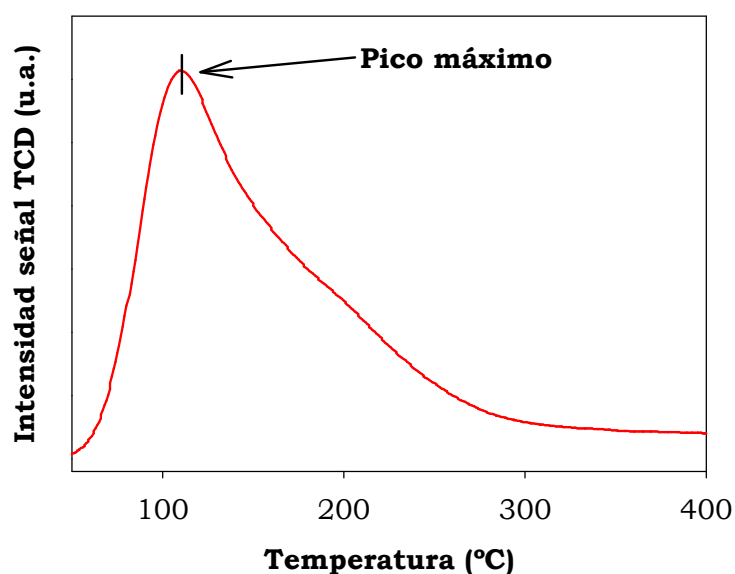
### **VI.2.1.DESORCIÓN DE PIRIDINA A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD-Pi)**

#### **VI.2.1.1. FUNDAMENTO TEÓRICO**

La desorción térmica programada (TPD) es una técnica analítica que se utiliza normalmente en la caracterización de catalizadores heterogéneos[1]. Esta técnica consiste en la adsorción de un gas sobre una muestra sólida a una temperatura dada hasta lograr la saturación de la superficie del sólido, seguida de una desorción del gas mediante el aumento controlado de la temperatura.

Durante la etapa de desorción, se mide la evolución del gas desorbido en función del tiempo o de la temperatura, empleando un detector adecuado, como por ejemplo un FID (detector de ionización de

llama), un espectrómetro de masas, o un TCD (detector de conductividad térmica). La señal obtenida como consecuencia de la respuesta del detector ante los cambios en la concentración del gas que se desorbe de la superficie del sólido por el aumento controlado de la temperatura, representada gráficamente frente a la temperatura o frente al tiempo, se corresponde con una curva de desorción, cuyo perfil es de tipo gaussiano asimétrico, ya que la probabilidad de que una molécula se desorba de la superficie de un sólido, a una determinada temperatura, está gobernada por la estadística de Boltzmann, por tanto, las curvas TPD obtenidas para los catalizadores estudiados en la presente Memoria presentan un perfil semejante al mostrado en la Figura VI.2.1.1.1, las cuales poseen un pico máximo de temperatura, que se corresponde con la temperatura a la que la desorción del gas adsorbido sobre la superficie del sólido, es máxima, y que (como explicaremos más adelante) nos permitirá caracterizar la fortaleza de los centros ácidos presentes en la superficie de los catalizadores.

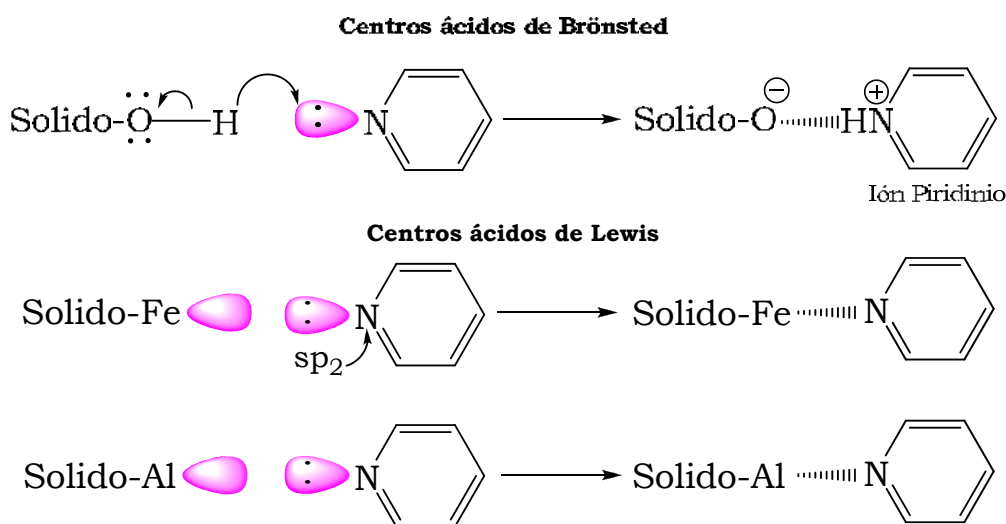


**Figura VI.2.1.1.1.** Perfil tipo de las curvas TPD obtenidas para los sistemas catalíticos.

Mediante esta técnica y dependiendo del tipo de catalizador, se pueden analizar distintas propiedades del sólido variando el adsorbato, lo que permite caracterizar distintos tipos de sitios activos superficiales. Así, para medir sitios básicos, se utiliza una molécula de carácter ácido como la de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) como adsorbato, mientras que para determinar sitios ácidos, se utilizan moléculas con carácter básico como la de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) o la de piridina ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) [2].

En el caso de la presente Memoria, se empleó la técnica de desorción de piridina a temperatura programada (TPD-Pi) para determinar la densidad y fortaleza de los sitios o centros ácidos presentes en los sólidos catalíticos.

Las interacciones o enlaces que se forman entre los distintos tipos de dichos centros ácidos (Brönsted y Lewis) de la superficie del catalizador, y la piridina, aparecen representadas de forma esquemática en la Figura VI.2.1.1.2:



**Figura VI.2.1.1.2.**-Representación esquemática de las interacciones de la piridina quimisorbida sobre los centros ácidos de Brönsted y Lewis de la superficie de los catalizadores.

Como la piridina se adsorbe indistintamente sobre los sitios de acidez Brønsted y Lewis, esta técnica permite medir la acidez superficial total del catalizador. No obstante, el proceso de desorción puede enmascarse o alterarse por las siguientes circunstancias:

- a) Fenómenos de difusión.
- b) Superficie heterogénea del catalizador con una distribución de energías de adsorción.
- c) Re-adsorción del gas desorbido.

La desorción a temperatura programada de una molécula con carácter básico como la piridina ha sido ampliamente usada para caracterizar las propiedades ácidas de los catalizadores, debido a que los sitios ácidos de un sólido catalítico adsorben piridina en una cantidad equimolar (lo que nos permite determinar cuantitativamente la cantidad de centros ácidos a partir de la cantidad de piridina desorbida) formándose interacciones entre la piridina y la superficie del sólido, las cuales, serán tan fuertes como lo sea la fuerza ácida del sitio o centro ácido. Así pues, la cantidad de sitios ácidos o acidez total superficial se obtiene integrando el área bajo la curva de TPD-Pi (previamente se ha realizado una recta de calibrado para cuantificar la respuesta del detector en función de diferentes cantidades de piridina desorbida), mientras que la fuerza o fortaleza de los centros ácidos se determina por la temperatura de desorción de la piridina, es decir, los sitios débiles desorberán piridina a bajas temperaturas ( $T < 200^{\circ}\text{C}$ ), los de fuerza media a ( $200 < T < 400^{\circ}\text{C}$ ) y los fuertes a ( $T > 400^{\circ}\text{C}$ ) [3,4,5].

Las moléculas de piridina desorbidas se cuantifican por medio de un detector de conductividad térmica (TCD), y la ácidez total del catalizador se representa como la cantidad total de piridina

desorbida por gramo de sólido ( $\text{mmol Pi} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  o  $\mu\text{mol Pi} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ). La densidad de sitios o centros ácidos se obtiene al dividir este valor entre el área específica de cada catalizador ( $\text{mmol Pi} \cdot \text{m}^{-2}$  o  $\mu\text{mol Pi} \cdot \text{m}^{-2}$ ) [6].

Por otra parte, hay que tener en cuenta las siguientes consideraciones:

- El área del pico de desorción, es proporcional a la cantidad original de adsorbato y por tanto proporcional al área cubierta por el mismo.
- La cinética de desorción (obtenida a partir del perfil TPD) da información del estado de agregación de las especies adsorbidas: adsorción molecular frente a adsorción disociativa.
- La posición del pico está relacionada con la entalpía de adsorción, es decir, con la fuerza del enlace entre el adsorbato y la superficie. Este último punto implica que si hay más de un tipo de unión entre la superficie y la molécula adsorbida en la superficie (y éstas tienen una entalpía de adsorción significativamente diferente) entonces se mostrarán múltiples picos en el perfil TPD.

La velocidad de desorción de una especie superficial vendrá dada por la ecuación de Polanyi-Wigner:

La velocidad de desorción se suele expresar como una ley de orden  $n$ :

$$v_{\text{desorción}} = - \frac{dN_t}{dt} = K_n \cdot N_0^n \quad (\text{Ec.VI.2.1.1.1})$$



Si la constante de velocidad  $K_n$  está descrita por la constante de Arrhenius, vendrá dada por:

$$K_n = v_n \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_a^{\text{DES}}}{R \cdot T}\right) \text{ (Ec.VI.2.1.1.2)}$$

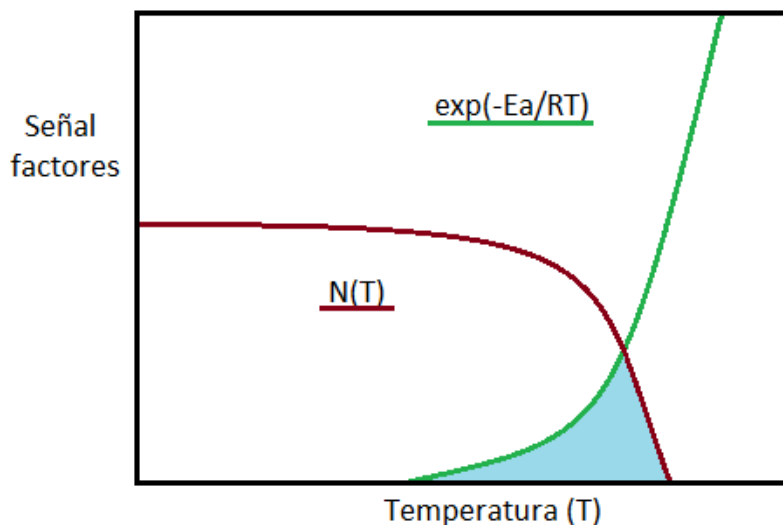
Entonces la ley de velocidad del proceso de desorción, que se refiere normalmente a la ecuación de Polangi-Wigner, se expresa en función de la constante de Arrhenius:

$$v_{\text{desorción}} = -\frac{dN_t}{dt} = v_n \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_a^{\text{DES}}}{R \cdot T}\right) \cdot N_0^n \text{ (Ec.VI.2.1.1.3)}$$

Donde  $n$  es el orden de reacción,  $v_n$  es la constante de velocidad,  $\Delta E_a^{\text{DES}}$  es la energía de activación para la desorción de las moléculas;  $R$  la constante universal de los gases ideales,  $T$  es la temperatura expresada en grados kelvin y  $N_0^n$  es el grado de cobertura inicial del sólido.

En un experimento de desorción a temperatura programada en el cual la temperatura se incrementa linealmente con el tiempo ( $T = T_0 + t \beta$ ), la intensidad de la señal de desorción,  $I(T)$ , es proporcional a la velocidad a la cual la concentración superficial de especies  $N(T)$  decrece.

Este problema puede también ser considerado, de una forma más simple, gráficamente:



**Figura VI.2.1.1.3.** Influencia de la población adsorbida  $N(T)$ , de la energía de activación para la desorción de las moléculas  $\nabla E_a^{\text{DES}}$  y de la temperatura  $T$ , en la forma del pico TPD.

Inicialmente, a bajas temperaturas  $E_a \gg RT$  y el término exponencial es muy pequeño. Sin embargo, conforme la temperatura va aumentando el término exponencial crece muy rápidamente cuando el valor de  $RT$  se aproxima al de la energía de activación,  $E_a$ . Por el contrario, el término pre-exponencial es dependiente del grado de cobertura  $N(T)$ , a una temperatura dada, permaneciendo con el valor inicial  $N_i(T)$ , hasta que la velocidad de desorción comienza a ser significativa como resultado del incremento del término exponencial. A partir de entonces, descenderá más rápidamente hasta reducirse a cero.

La forma del área de la función es una representación aproximada del producto de las dos funciones, y por tanto estas expresiones nos dan una idea aproximada del perfil que se obtendrá en la desorción, como se ilustra en la Figura VI.2.1.1.3.

En cuanto a la temperatura a la que aparece el pico debemos hacer notar que:

- Cuando  $E_a^{DES}$  (la energía de activación para la desorción) aumenta, entonces el pico de temperatura aumenta.
- El pico de temperatura es independiente del proceso de adsorción, y consecuentemente no cambia con el grado de recubrimiento inicial  $N_0$ .
- La forma del pico de adsorción tenderá a ser asimétrica, con el rápido decrecimiento de la señal después del máximo de desorción.

#### VI.2.1.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La desorción programada de temperatura (TPD) de piridina se ha llevado a cabo en un equipo de análisis o planta piloto diseñada por la empresa PID Eng&Tech, S.L. dotado de los siguientes componentes:

▪ **Sistema de alimentación de gases**: El sistema se alimenta de Helio. Para ello se han instalado en la planta los siguientes elementos:

Válvula manual (HOKE): Se encarga de permitir la entrada de gas al sistema mediante su apertura manual. La presión máxima de diseño de esta válvula es 345 bares a una temperatura de 21°C.

Controladores de flujo másico de gas (MFCs): Para regular el caudal en cada una de las líneas de alimentación de gases se utiliza un Controlador de Flujo Másico, de la firma Bronkhorst High-Tech. Los dos MFCs poseen una presión máxima de diseño de 8 bares, y proporcionan un caudal máximo por cada canal de 100 mL/min.

Estos MFCs están comunicados con el ordenador del sistema SCADA, lo que permite conocer y controlar el caudal de gas alimentado al proceso en tiempo real.

Válvulas antirretorno (HOKE): Se encuentran situadas después de los MFCs e impiden que el fluido pueda circular en sentido inverso en la línea. La presión máxima de diseño de estas válvulas es 414 bares a una temperatura de 21°C.

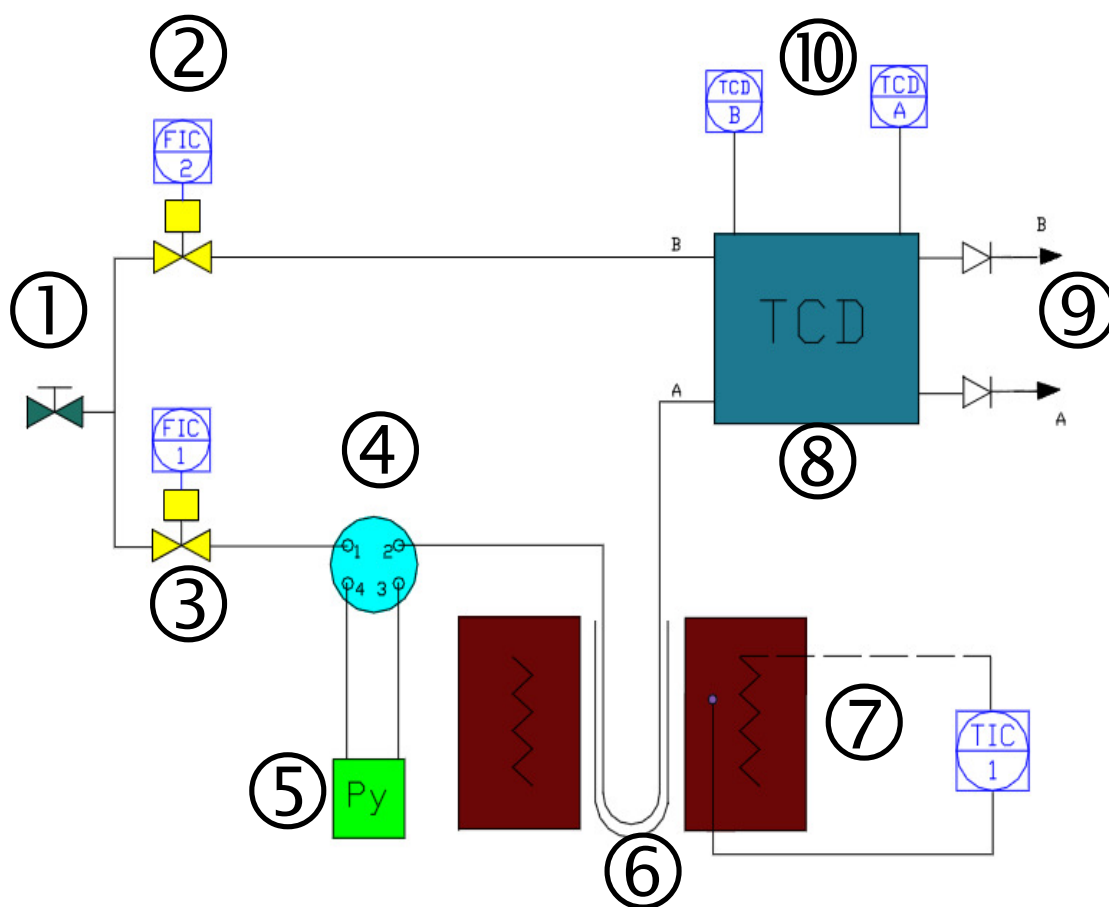
▪ **Sistema de reacción**: El objetivo de esta planta piloto es medir la conductividad térmica de un gas (piridina) después de desorberse por acción de un aumento controlado de temperatura (rampa de temperatura) de la superficie de una muestra sólida (catalizador) donde se encontraba quimisorbida y llegar al detector. Para lo cual se ha dispuesto de un detector de conductividad térmica (TCD) de la marca Vici-Valco compuesto por una celda y una unidad electrónica para su control.

La muestra sólida (catalizador) se encuentra en el interior de un capilar de cuarzo en forma de U. Para alcanzar la temperatura de reacción en esa muestra (máx. 1000°C) dicho capilar se dispone en el interior de un horno, constituido por unas resistencias eléctricas de 275 W cada una, embebidas en una fibra cerámica y que proporcionan el calor suficiente para alcanzar dicha Temperatura.

Se ha dispuesto una válvula Vici-Valvo de accionamiento neumático que permite dirigir el flujo del gas al reactor de cuarzo o hacerlo pasar previamente por un depósito de vidrio relleno de piridina de 250 cc.

▪ **Software de control:** La planta piloto lleva instalado un sistema de control distribuido, con lazos de control independientes para cada variable y controladores tipo PID, los valores de las alarmas son configurables, y se dispone de comunicaciones digitales con el ordenador que forma parte del sistema SCADA (software Process@, desarrollado por PID Eng&Tech). El sistema puede manejarse indistintamente desde el cuadro de control o desde el ordenador central. El software de automatización permite la generación de procedimientos, de forma que el proceso puede evolucionar por periodos de tiempo prefijado o bien en función de eventos programados previamente de forma automática. Además, realiza la adquisición de datos de todas las variables de proceso.

La realización de las experiencias TPD de piridina para la determinación de las propiedades ácidas superficiales de los catalizadores, se ha llevado a cabo en el equipo anteriormente descrito, cuyo esquema se muestra en la Figura VI.2.1.2.1.



**Figura VI.2.1.2.1.**Equipo empleado en los análisis TPD de piridina: **1.-** Válvula manual (HOKE) de alimentación de gas; **2 y 3.-**Controladores de flujo másico de referencia (B) y muestra (A) respectivamente; **4.-**Válvula neumática vici-valco; **5.-**Recipiente de vidrio con piridina líquida; **6.-** Capilar de cuarzo (reactor); **7.-**Horno eléctrico; **8.-** TCD; **9.-**Salida de gases; **10.-** Canales de detección de muestra (A)y referencia (B) del TCD.

El procedimiento experimental seguidose realiza en las siguientes etapas, que se describen a continuación:

**a)Calibrado de la respuesta del detector.** Previamente a las mediciones TPD de piridina, se procedió a la realización de una recta de calibrado para evaluar la respuesta del detector, y poder así cuantificar

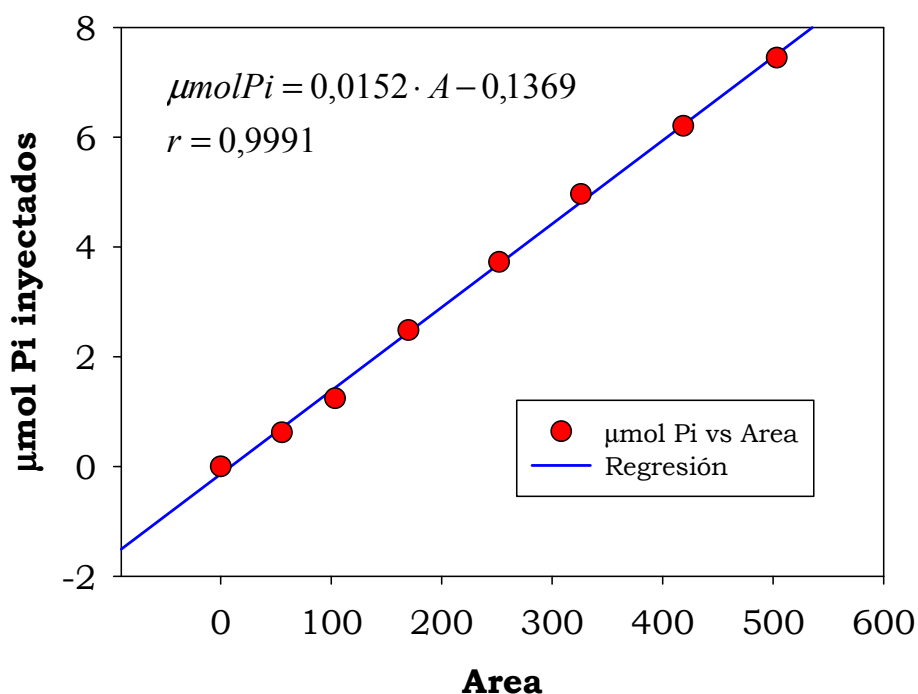
los perfiles TPD que se realizarían con posterioridad. Para ello se inyectaron manualmente en una válvula de inyección que posee el equipo de análisis (termostatizada con una camisa calefactora a 150 °C para garantizar la inmediata vaporización de la piridina inyectada, ya que el punto de ebullición de la piridina a presión atmosférica es de 115,2 °C) diferentes volúmenes de piridina (marca Aldrich, 99,8% de pureza) con una microjeringa (marca Hamilton) de 1 µL de capacidad. Los volúmenes de piridina inyectados oscilaron entre los 0,05-0,6 µL, obteniéndose una respuesta lineal del detector en el intervalo de pulsos elegido (con coeficiente de correlación de Pearson,  $R^2$ , de 0,9991). Para la obtención de cada punto de la recta de calibrado se realizaron entre 5 ó 6 inyecciones de un mismo volumen de piridina, considerándose el área correspondiente a cada volumen de piridina inyectado, la media aritmética de las áreas de los picos obtenidos de cada una de las 5 ó 6 inyecciones (las áreas de cada pico correspondientes a un mismo volumen de piridina inyectado fueron siempre medidas reproducibles, obteniéndose, en todos los casos, valores de DSR que no fueron superiores al 8%).

La calibración del detector se realizó en unas condiciones de reacción idénticas a las empleadas en los posteriores análisis TPD-Pi, donde los valores de los parámetros de control del proceso fueron: Temperatura del detector 150 °C, Temperatura del filamento 240 °C, temperatura del horno 200 °C (para evitar condensaciones de piridina en el interior del sistema), flujo de helio del canal de muestra y referencia 10 mL·min<sup>-1</sup>, señal del canal de referencia (B) 0,3 V, señal del canal de muestra (A) 0,2 V (la diferencia de las señales de los canales del detector debe ser de al menos 0,1 V para que la sensibilidad del detector sea máxima).

Los valores obtenidos durante la calibración del detector, y la recta de calibrado calculada a partir de éstos, se muestran en la Tabla VI.2.1.2.1 y en la Figura VI.2.1.2.2, respectivamente.

**Tabla VI.2.1.2.1.** Valores de área de pico y su equivalencia en  $\mu\text{mol}$  de Pi obtenidos durante la realización del calibrado del detector.

V de Pi inyectado ( $\mu\text{L}$ )	Area de pico	$\mu\text{mol}$ de Pi
0	0	0
0,05	55,35	0,6207
0,1	103,425	1,2413
0,2	169,825	2,4827
0,3	251,92	3,7240
0,4	325,98	4,9654
0,5	418,625	6,2067
0,6	503,175	7,4480



**Figura VI.2.1.2.2.** Recta de calibrado del TCD utilizada para la cuantificación de los perfiles TPD-Pi.



**b) Pretratamiento del catalizador.** Se pesan 50 mg de catalizador (que permanece previamente en el interior de una estufa a 100 °C para evitar la presencia de humedad ambiental en la muestra), y se introducen en el reactor de cuarzo en forma de U, el cual se acopla al circuito del equipo en el interior del horno. El sólido se estandariza antes de cada experiencia, para ello se hace pasar por la muestra un flujo de helio de 10 mL min<sup>-1</sup>, deshidratado y desoxigenado (99,9% de pureza), a una temperatura de 350 °C durante una hora, para eliminar el agua de hidratación y otros gases fisisorbidos que pueda poseer la muestra.

**c) Bajada de temperatura hasta temperatura ambiente.** A continuación enfriamos el reactor con la muestra hasta temperatura ambiente, abriendo la puerta del horno manualmente y desconectando las resistencias del mismo, sin interrumpir el flujo de  $F_{\text{He}} = 10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  mientras la temperatura desciende.

**d) Saturación de la muestra.** Una vez alcanzada la temperatura ambiente, se hace pasar un flujo de helio de 10 mL·min<sup>-1</sup> saturado de piridina sobre la muestra durante 30 minutos, ya que la acción de la válvula neumática vici-valcopermite dirigir el flujo del gas portador por un depósito de vidrio relleno de piridina de 250 cm<sup>3</sup> previamente al paso a través de la muestra, provocando por borboteo en la piridina líquida, la saturación del gas portador en la molécula sonda. Pasada la media hora, se interrumpe el flujo de piridina y se continua pasando a través de la muestra un flujo de 10 mL·min<sup>-1</sup> de helio durante una hora a temperatura de 50 °C para garantizar que se elimina la piridina fisisorbida.

**e) Desorción de Piridina a Temperatura Programada (TPD-Pi).**

Una vez saturada la muestra se le somete a una rampa lineal de temperatura de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  desde la temperatura de  $50^{\circ}\text{C}$  hasta  $400^{\circ}\text{C}$ , manteniendo el flujo de He de  $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  y se adquiere el perfil de desorción de piridina quimisorbida. El flujo de helio se fijó en  $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , después de hacer varios ensayos con diferentes flujos, para que la sensibilidad del detector fuese óptima.

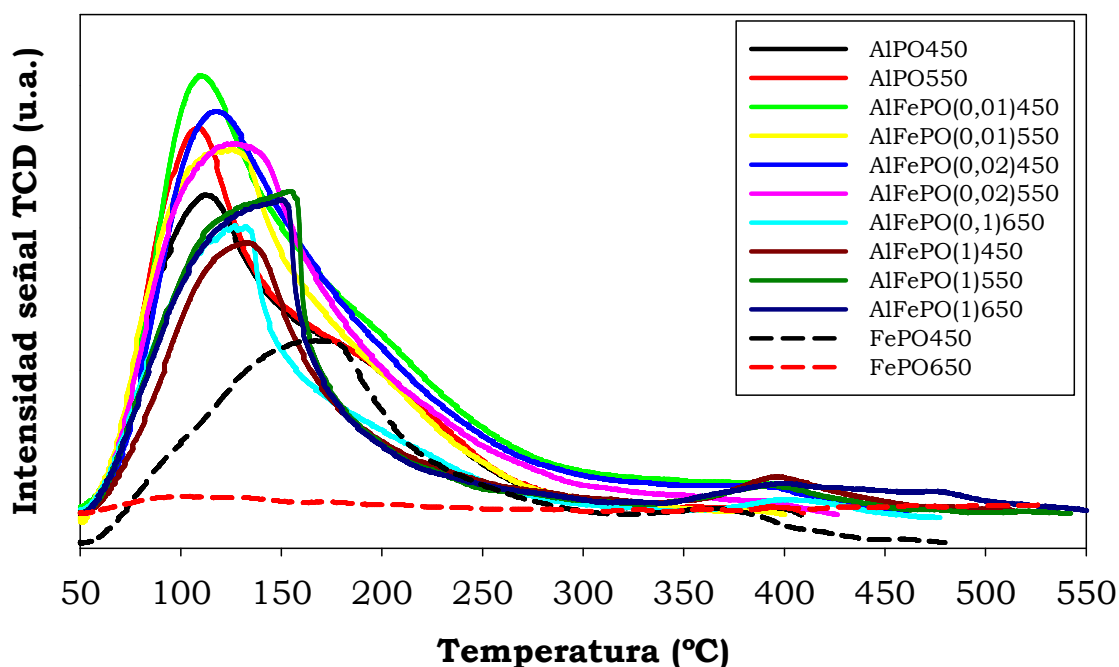
A modo de resumen, se exponen de forma esquemática las diferentes etapas del procedimiento experimental seguido para la realización de perfiles TPD-Pi:

- 1.-  $w=50\text{ mg}$ .
- 2.-  $F_{\text{He}}= 10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $T_{\text{HORNO}}= 350^{\circ}\text{C}$  durante 1h.
- 3.- Enfriamos hasta temperatura ambiente y  $F_{\text{He}}= 10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .
- 4.- A temperatura ambiente, se hace pasar un  $F_{\text{He}}= 10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  saturado de piridina durante 30 min.
- 5.- Se interrumpe el flujo de piridina y se pasa un  $F_{\text{He}}= 10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  durante 1h a una  $T_{\text{HORNO}}= 50^{\circ}\text{C}$ .
- 6.- Rampa lineal de temperatura  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  desde  $T=50^{\circ}\text{C}$  hasta  $450^{\circ}\text{C}$  o  $550^{\circ}\text{C}$  (según la temperatura de calcinación del sistema),  $F_{\text{He}}= 10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  y se adquiere el perfil de desorción de piridina quimisorbida.

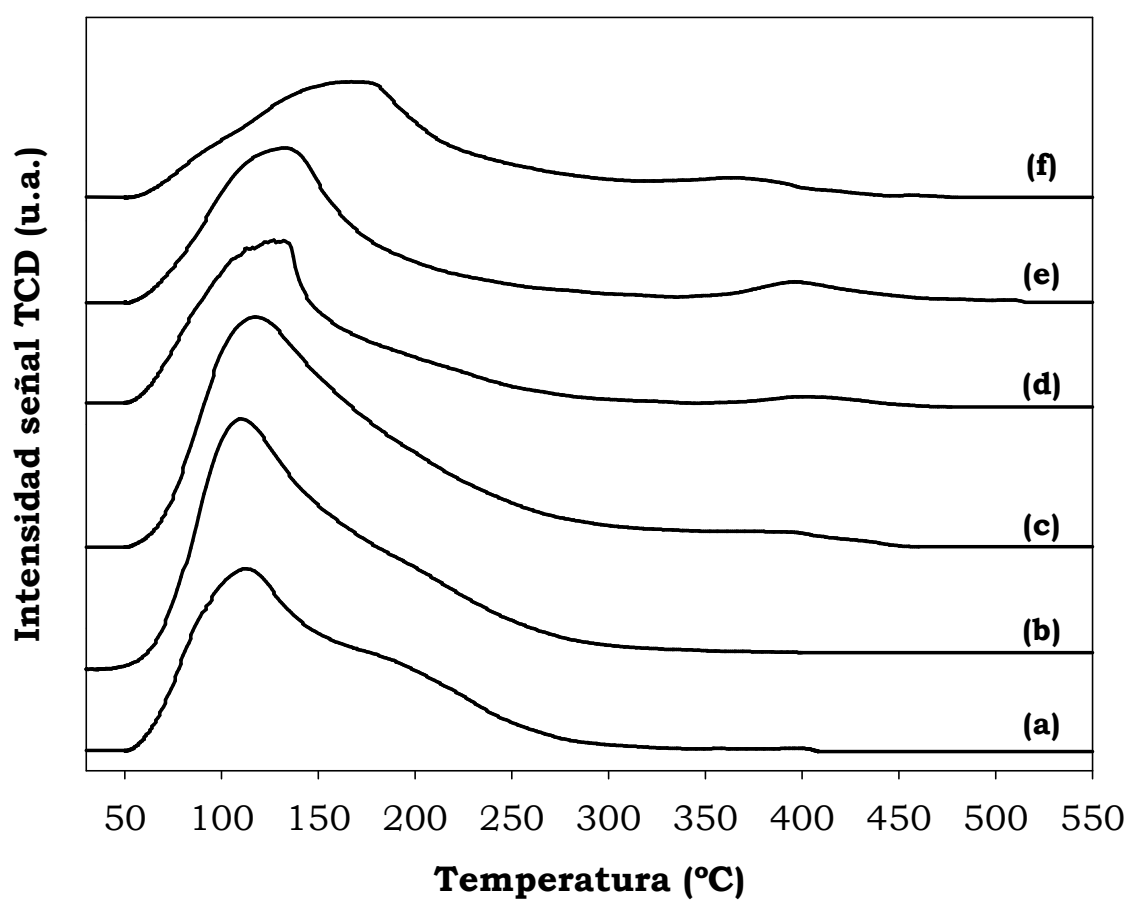
### VI.2.1.3.- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

#### a) Sistemas Coprecipitados

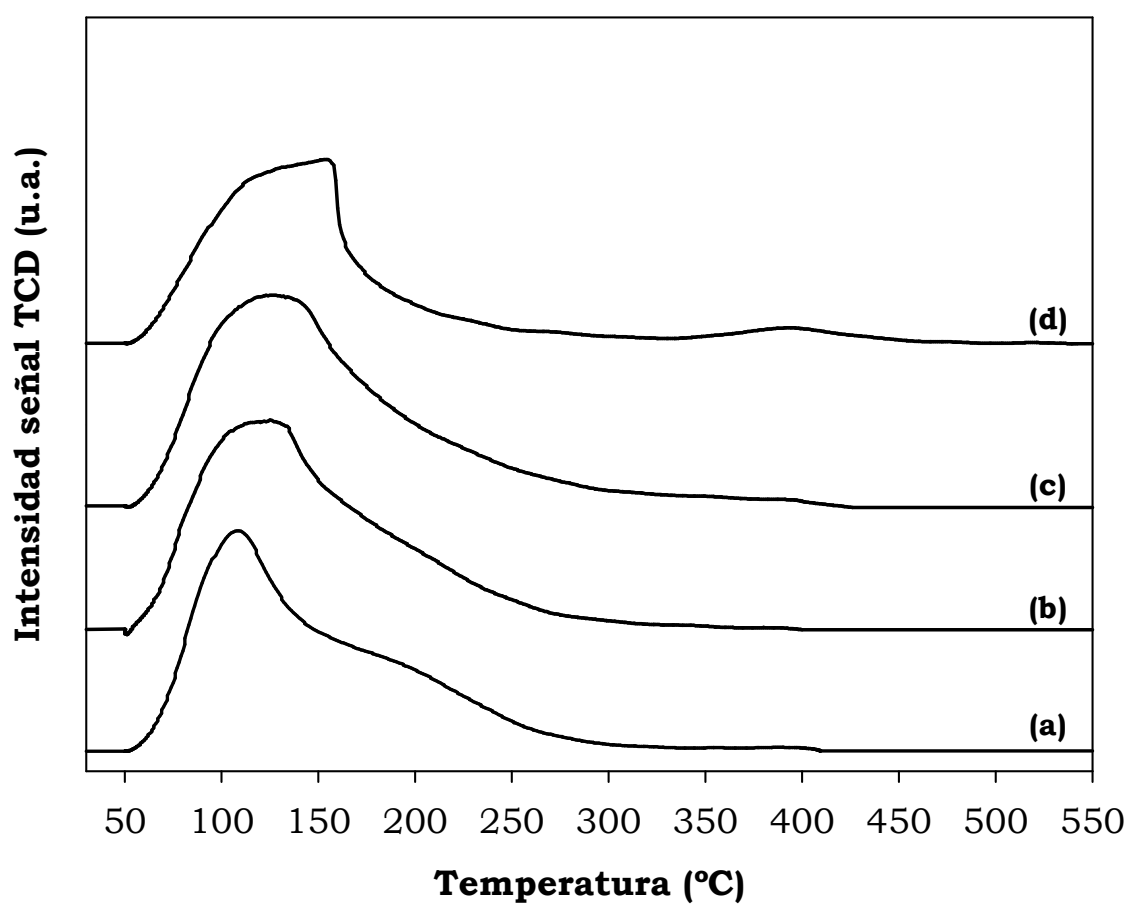
Los resultados de desorción térmica programada de piridina quimisorbida obtenidos, se muestran en las Figuras VI.2.1.3.1, VI.2.1.3.2, VI.2.1.3.3 y VI.2.1.3.4, donde aparecen representados los perfiles de TPD de piridina obtenidos para los sólidos coprecipitados, calcinados a 450°C, 550°C y 650°C respectivamente. En la Tabla VI.2.1.3.2 se muestran los valores de densidad de centros ácidos (expresados por m<sup>2</sup> de sólido), acidez superficial (expresada por gramo de sólido) y distribución de la fortaleza de los centros ácidos obtenidos por la técnica de TPD de piridina, para estos catalizadores.



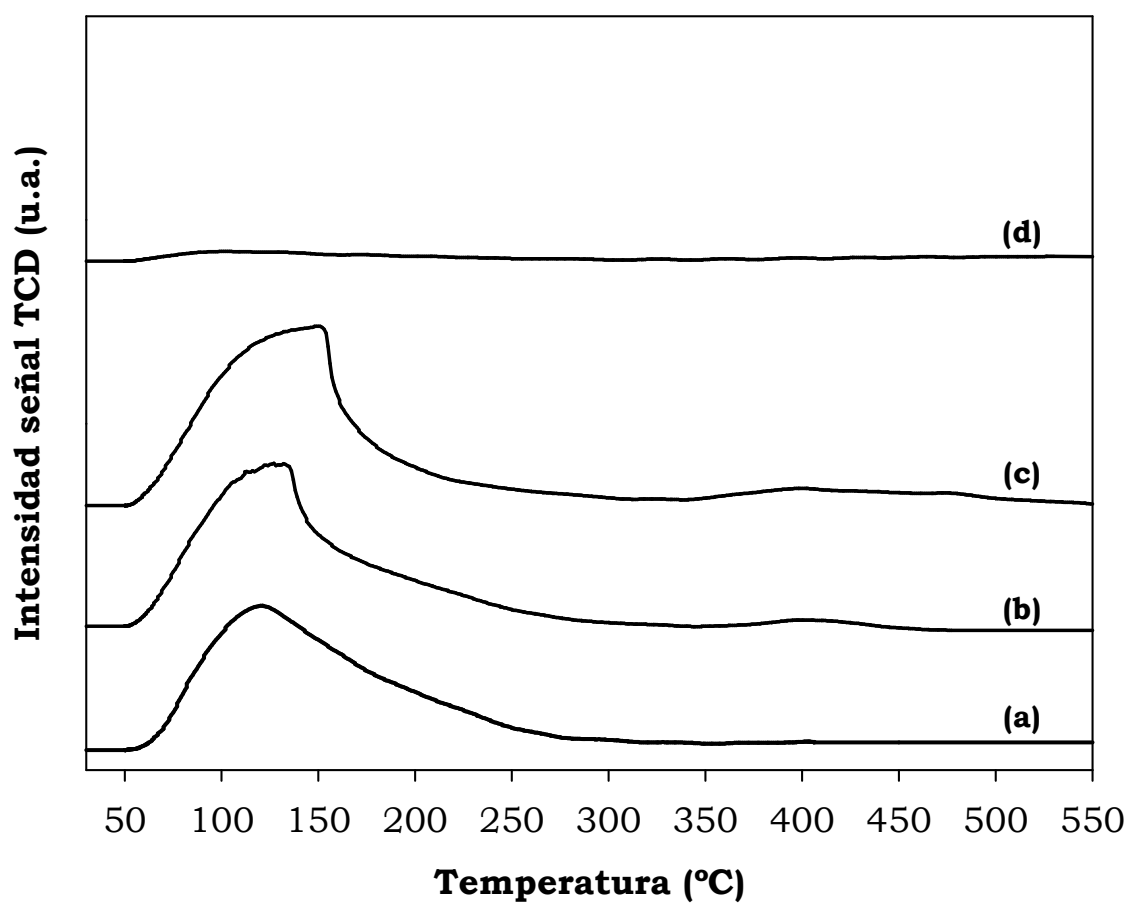
**Figura VI.2.1.3.1.** Perfiles TPD de piridina obtenidos para los s coprecipitados.



**Figura VI.2.1.3.2.**Perfiles TPD de piridina obtenidos para los sistemas catalíticos coprecipitados (a)  $\text{AlPO}_4$ 450; (b)  $\text{AlFePO}(0.01)$ 450; (c)  $\text{AlFePO}(0.02)$ 450; (d)  $\text{AlFePO}(0.1)$ 650\*; (e)  $\text{AlFePO}(1)$ 450; (f)  $\text{FePO}_4$ 450.



**Figura VI.2.1.3.3.**Perfiles TPD de piridina obtenidos para los sistemas catalíticos coprecipitados (a)  $\text{AlPO}_550$ ; (b)  $\text{AlFePO}(0.01)550$ ; (c)  $\text{AlFePO}(0.02)550$ ; (d)  $\text{AlFePO}(1)550$ .



**Figura VI.2.1.3.4.**Perfiles TPD de piridina obtenidos para los sistemas catalíticos coprecipitados: (a) AlPO<sub>6</sub>50; (b) AlFePO(0.1)<sub>6</sub>50; (c) AlFePO(1)<sub>6</sub>50; (d) FePO<sub>6</sub>50

En todos los casos (salvo para el sistema FePO650, para el que no se obtiene perfil TPD-Pi, debido a la estructura cristalina que presenta dicho sólido, según se ha comprobado al realizar su difractograma de rayos X-pág. 228 Figura V.2.3.3-, y a la eliminación de los grupos -OH superficiales que se ha producido al aumentar la temperatura de calcinación), los perfiles TPD-Pi presentan un pico ancho y asimétrico debido a la desorción de piridina, cuyo máximo de desorción oscila entre 100-170°C para los distintos sistemas catalíticos, correspondiente a centros ácidos de fortaleza débil. Se observa que a medida que aumenta el contenido en Fe del catalizador, el pico máximo de la curva de desorción de piridina de los perfiles TPD, se hace más asimétrico y se va desplazando hacia valores mayores de temperatura, tal como puede comprobarse en los datos que aparecen en la Tabla VI.2.1.3.1 para los sistemas catalíticos coprecipitados calcinados entre 450-650°C.

**Tabla VI.2.1.3.1.** Temperatura de pico máximo de las curvas TPD-piridina para los sistemas catalíticos coprecipitados con distinto contenido en hierro, calcinados a 450 °C, 550 y 650°C.

Sistema catalítico	Temperatura de pico máximo (°C)		
	Calc. 450 °C	Calc. 550 °C	Calc. 650 °C
AlPO	112	109	121
AlFePO(0,01)	109	125	-
AlFePO(0,02)	117	128	-
AlFePO(0,1)	-	-	125
AlFePO(1)	133	154	150
FePO	167	-	-

Se observa también en esta tabla, un ligero desplazamiento del pico máximo de la curva hacia valores mayores de temperatura, al aumentar la temperatura de calcinación (excepto para los sistemas AlPO550 y AlFePO(1)650 que prácticamente tienen el mismo valor de temperatura de pico máximo que los sistemas AlPO450 y AlFePO(1)550, respectivamente, disminuyendo ligeramente respecto a los de menor temperatura de calcinación; para el resto de los sistemas el aumento está comprendido entre 11-21°C. Este hecho se puede explicar por la pérdida de centros ácidos tipo Brönsted (P-OH detectados a 3672 cm<sup>-1</sup> y Al-OH detectados a 3788 cm<sup>-1</sup> por DRIFT-pág. 263 Figura V.2.3.1.) de acidez baja, por deshidratación de grupos -OH próximos o vecinales que se produce al aumentar la temperatura de calcinación, haciendo disminuir la cantidad de éstos y conservando únicamente los de intensidad media fuerte, desplazándose por tanto el máximo de la curva hacia mayores valores de temperatura, [7,8]. Además, al aumentar el contenido en hierro de los catalizadores, aumenta la cantidad de centros ácidos de fortaleza media-fuerte, por lo que el pico máximo de temperatura de la curva de desorción de piridina se va desplazando hacia valores mayores de temperatura.

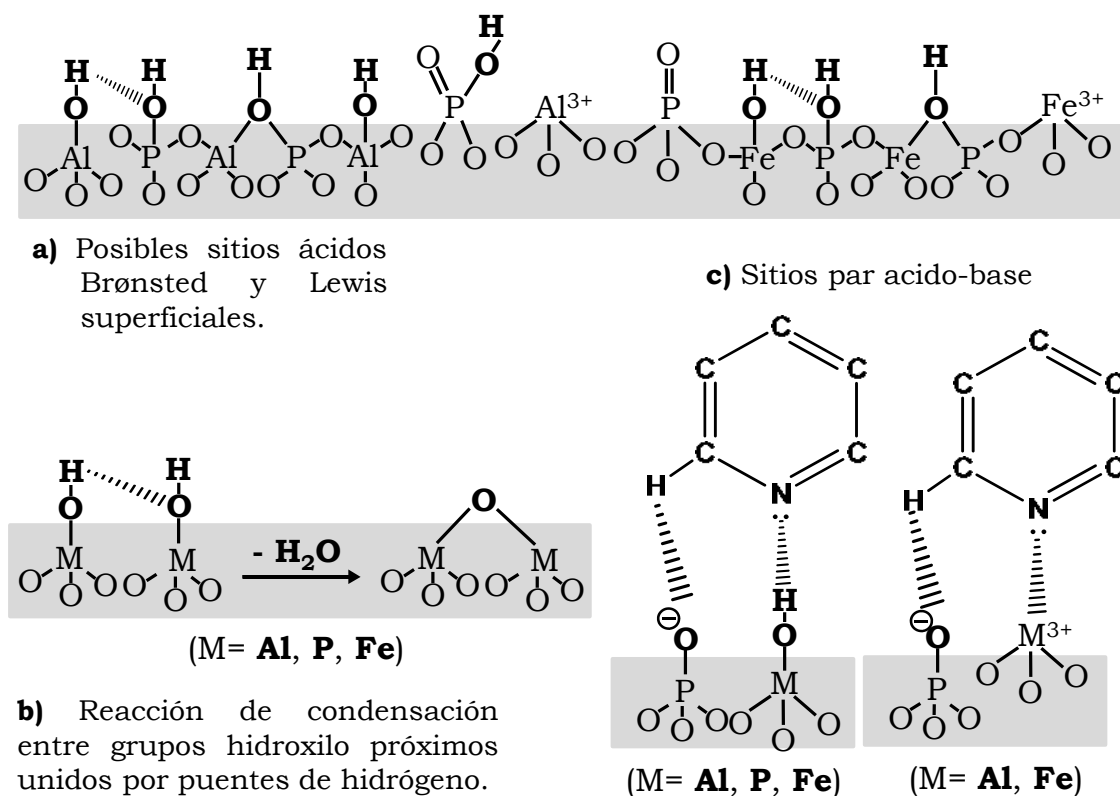
Además, la comparación de las curvas TPD indica el aumento de la fortaleza y cantidad de centros ácidos con el aumento del contenido en hierro, pues se observa que los sistemas AlFePO(0,02)450, AlFePO(1)450, AlFePO(0,1)650, AlFePO(1)550, AlFePO(1)650 y FePO450, presentan, además del pico de desorción principal, un segundo hombro de desorción de piridina que aparece entre 300-500°C. Este hombro, que corresponde a centros adsorbentes ácidos fuertes, es más significativo o evidente en el sistema AlFePO(1)650 que en el sistema AlFePO(1)450, y en la muestra AlFePO(1)450 más que en la muestra AlFePO(0,02)450, igual que en la muestra AlFePO(1)650 más que en la



muestra  $\text{AlFePO}(0,1)650$ . Así pues, el pico principal (66-82%) asimétrico que aparece entre 100-170°C, corresponde a centros de carácter débil, y el hombro entorno a 300-500°C, de menor peso estadístico (6-13 %), corresponde a centros ácidos de carácter fuerte [9]. Estos resultados indican que tales sitios o centros ácidos fuertes son creados durante la calcinación de las muestras mediante la deshidratación de dos grupos – OH superficiales próximos (como se indicó anteriormente), así como debidos a la adición de Fe [10]. La presencia de estos centros ácidos fuertes en los sistemas mixtos Al-Fe-P-O a mayores temperaturas de desorción de piridina, sugiere que en estos sistemas existen centros de carga (sitios ácidos Brønsted y Lewis). Lo cual indica, según se dijo anteriormente, que existen dos entalpías de adsorción significativamente diferentes, es decir, dos tipos diferentes de enlace unión entre el adsorbato y la superficie del sólido, lo cual origina la existencia de los dos picos de desorción obtenidos para estos sistemas catalíticos. Unos centros de Brønsted de carácter débil-medio (P-OH, Al-OH y Fe-OH) y otros centros de Lewis ( $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$ ) de acidez fuerte. Además, según se indicó en el capítulo de caracterización, el análisis por espectroscopia DRIFT reveló la existencia de grupos hidroxilo superficiales asociados a especies de hierro (Fe-OH). Concretamente una banda ancha con dos picos observada en la región 3200-3000  $\text{cm}^{-1}$ , cuya intensidad aumenta con el contenido en hierro de los catalizadores. Estos grupos pueden ser los responsables del aumento de acidez superficial que experimentan los sistemas mixtos con el aumento del contenido en hierro. En este sentido, cálculos sobre orbitales moleculares de centros ácidos activos de fosfatos de aluminio [8], mostraron que los grupos P-OH representan los sitios ácidos Brønsted más estables sobre la superficie de estos catalizadores. Además, los grupos Al-OH pueden aumentar la acidez de los grupos P-OH mediante la formación de enlaces por puentes de hidrógeno [8], y además,

tampoco se puede descartar la presencia de grupos hidroxilos P-OH-Al enlazados, los cuales son más ácidos que los grupos P-OH. Sin embargo, su concentración superficial relativa con respecto a P-OH es muy baja, y por tanto, la acidez Brønsted del  $\text{AlPO}_4$  está determinada por los sitios P-OH. Además, la energía de extracción del protón para grupos Al-OH indica que estos centros no pueden ser considerados centros Brønsted, pero sin embargo, podrían aumentar la acidez Brønsted en los grupos P-OH a través de la formación de enlaces por puentes de hidrógeno. Por consiguiente, del mismo modo que la presencia de grupos Al-OH puede potenciar la fortaleza de la acidez de los grupos P-OH, es lógico suponer que los grupos Fe-OH puedan presentarse asociados tanto a grupos P-OH como a grupos Al-OH, provocando en ellos un aumento de su acidez mediante la formación de puentes de hidrógeno, y también, de forma análoga a lo comentado anteriormente, tampoco se puede descartar la presencia de grupos hidroxilos P-OH-Fe y Al-OH-Fe enlazados, cuya acidez sería superior a la de los grupos P-OH por separado. Además, ya se demostró la existencia de dos tipos de centros ácidos de Lewis en fosfatos de aluminio, mediante IR, por medidas de coadsorción de amoníaco y piridina; uno está aislado y el otro forma un par con un centro básico adyacente [11]. Por tanto, podemos suponer que existen dos dominios, uno que incluye centros ácidos aislados, y otro que incluye centros par ácido-base, donde el centro básico interacciona con el átomo de hidrógeno del grupo  $=\text{N}-\text{CH}=$  en cooperación con el enlace entre el centro ácido y el átomo de nitrógeno del grupo  $=\text{N}-\text{CH}=$  para fortalecer el enlace de adsorción. En la Figura VI.2.1.3.5 aparecen representados de forma esquemática las posibles especies responsables de la acidez superficial, presentes en estos sistemas catalíticos, así como la deshidratación por condensación de grupos vecinales o próximos -OH a alta temperatura, para formar centros ácidos de Lewis (transformación

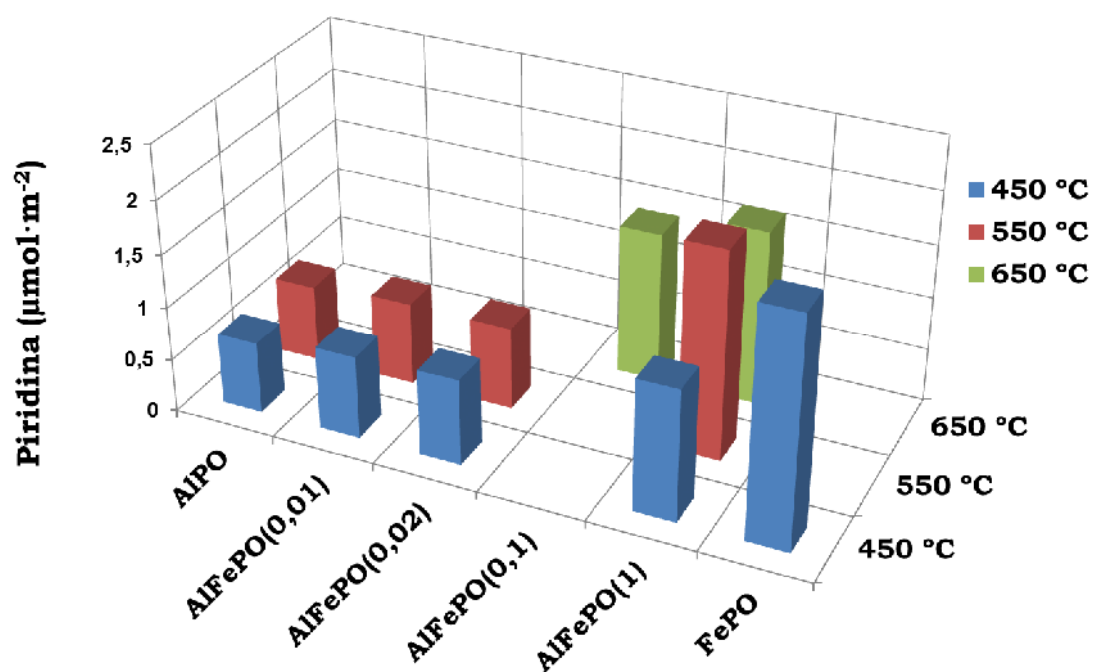
de centros ácidos de Brønsted en centros ácidos de Lewis, que ya se indicó en el apartado de introducción de la presente Memoria).



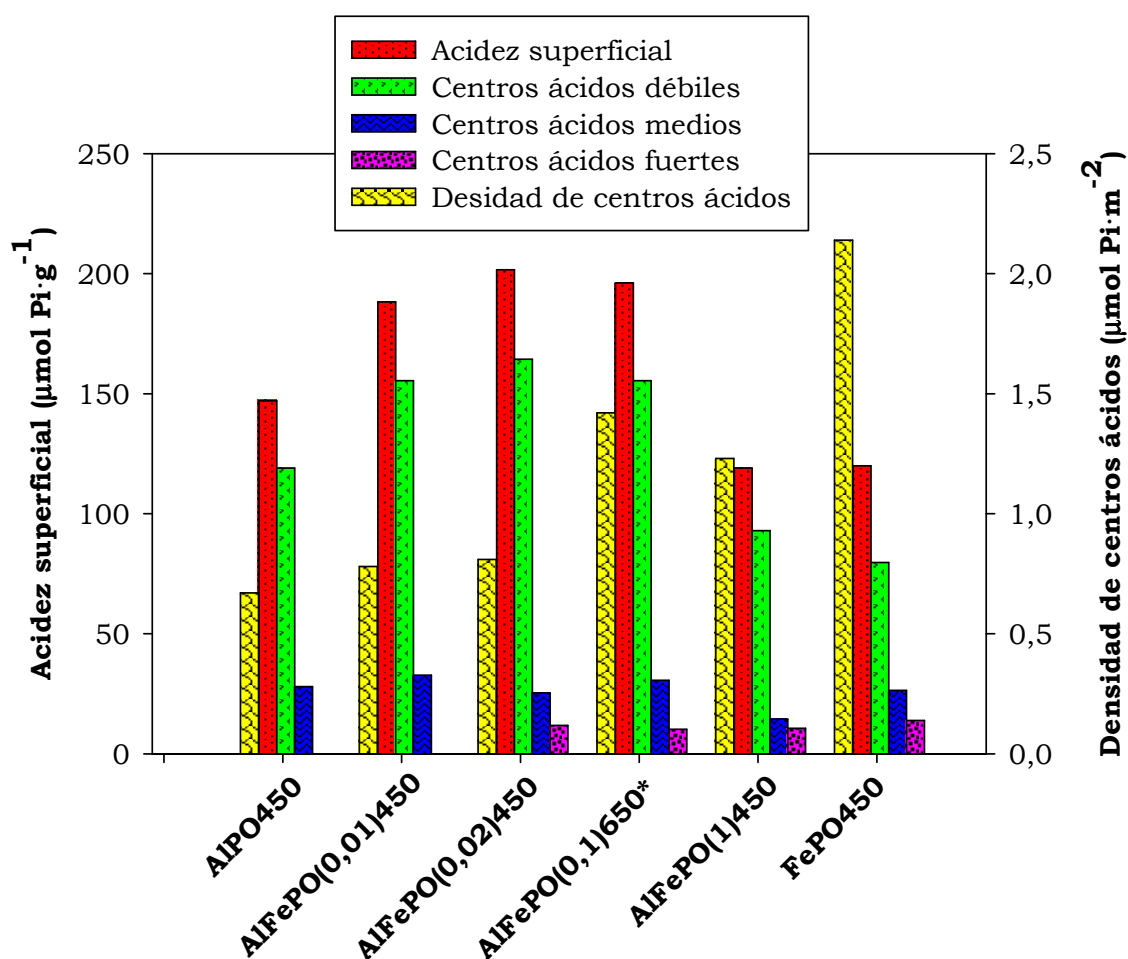
**Figura VI.2.1.3.5.** a) Posibles centros ácidos Brønsted y Lewis superficiales presentes en los sistemas catalíticos; b) Reacción de condensación con el aumento de la temperatura de calcinación entre grupos hidroxilo próximos unidos por puentes de hidrógeno; c) Centro par ácido-base y molécula de piridina adsorbida sobre él.

**Tabla VI.2.1.3.2.-**Valores de densidad de centros ácidos, acidez superficial y distribución de la fortaleza de los centros ácidos obtenidos por la técnica de TPD de piridina, para los sistemas coprecipitados.

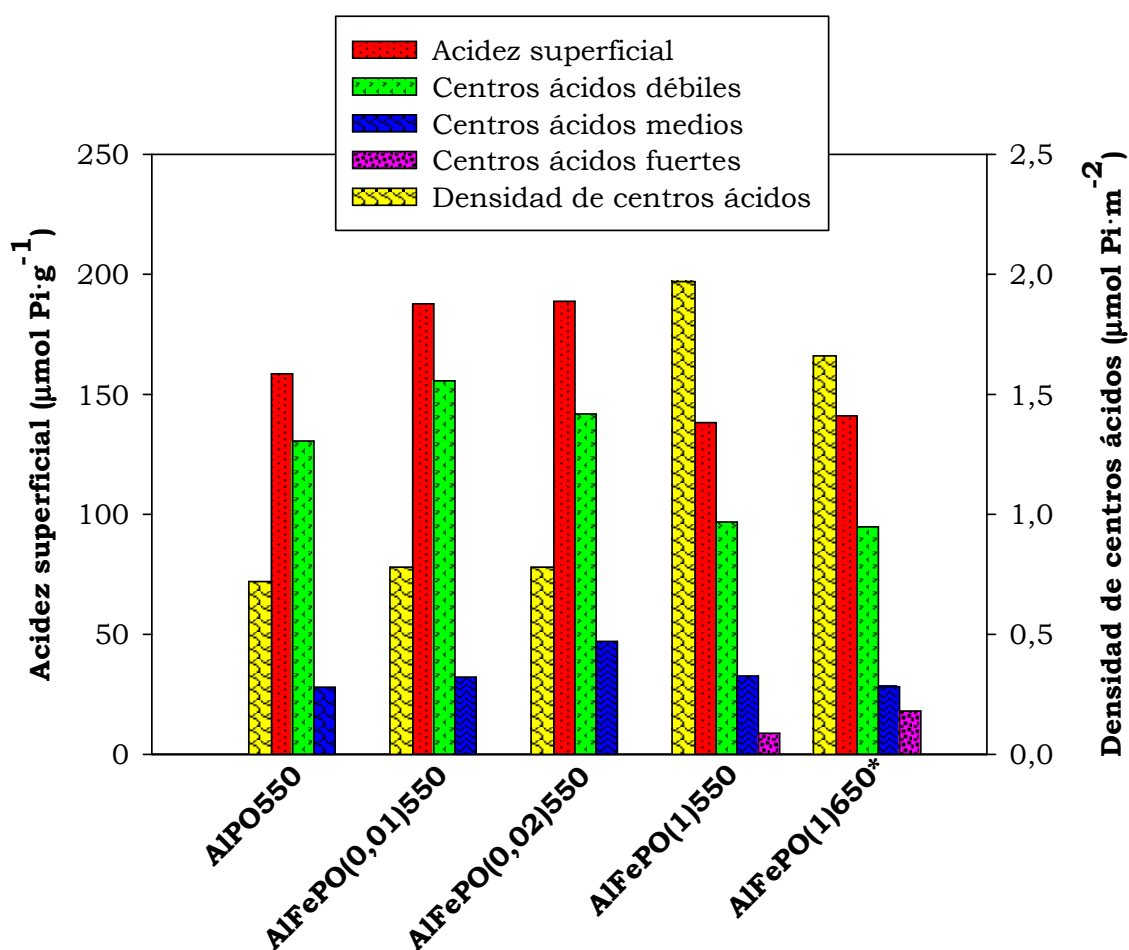
CATALIZADOR	Piridina ( $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ )	Piridina ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Porcentaje de fortaleza (%)	
			119 (81%)	28 (19%)
AlPO450	0,67	147	119 (81%)	28 (19%)
AlPO550	0,72	158,6	130,6 (82%)	28 (18%)
AlFePO(0,01)450	0,78	188,2	155,4 (83%)	32,8 (17%)
AlFePO(0,01)550	0,78	187,7	155,4 (83%)	32,8 (17%)
AlFePO(0,02)450	0,81	201,6	164,4 (82%)	25,4 (12%)
AlFePO(0,02)550	0,78	188,8	141,8 (75%)	47 (25%)
AlFePO(0,1)650	1,42	196,2	155,4 (79%)	30,6 (16%)
AlFePO(1)450	1,23	119	93 (78%)	14,4 (13%)
AlFePO(1)550	1,97	138,2	96,8 (70%)	32,6 (24%)
AlFePO(1)650	1,66	141	94,8 (67%)	28,2 (20%)
FePO450	2,14	120	79,7 (66%)	26,4 (22%)
				13,9 (11,6%)



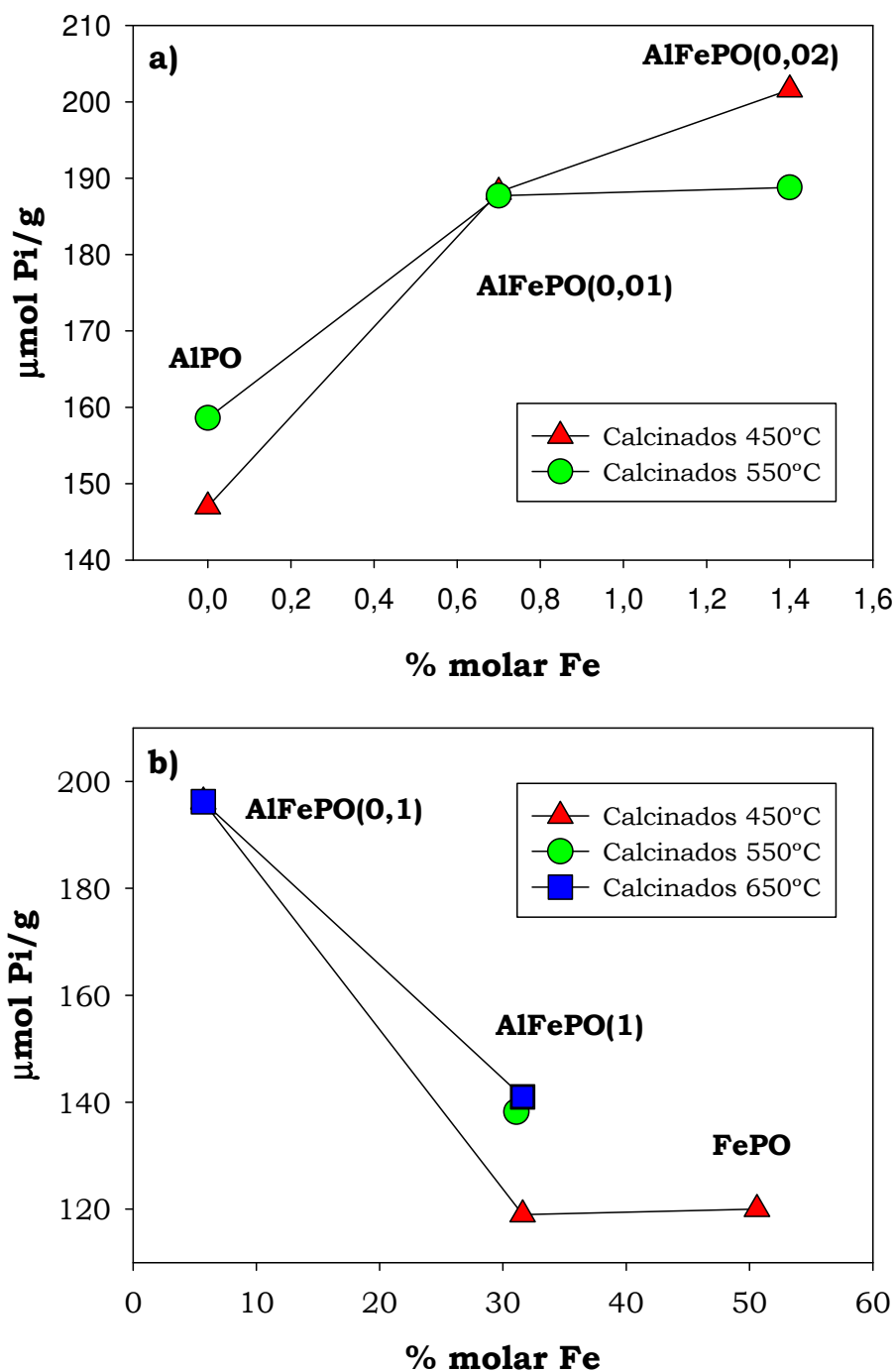
**Figura VI.2.1.3.6.** Valores de densidad de centros ácidos obtenidos en función de la temperatura de calcinación y de la relación molar Al/Fe, para los sistemas catalíticos AlPO, AlFePO(0,01), AlFePO(0,02), AlFePO(0,1), AlFePO(1) y FePO.



**Figura VI.2.1.3.7.** Valores de densidad de centros ácidos, acidez superficial y distribución de la fortaleza de los centros ácidos obtenidos por la técnica de TPD de piridina, para los sistemas coprecipitados calcinados a 450 °C, (\*) calcinado a 650 °C.

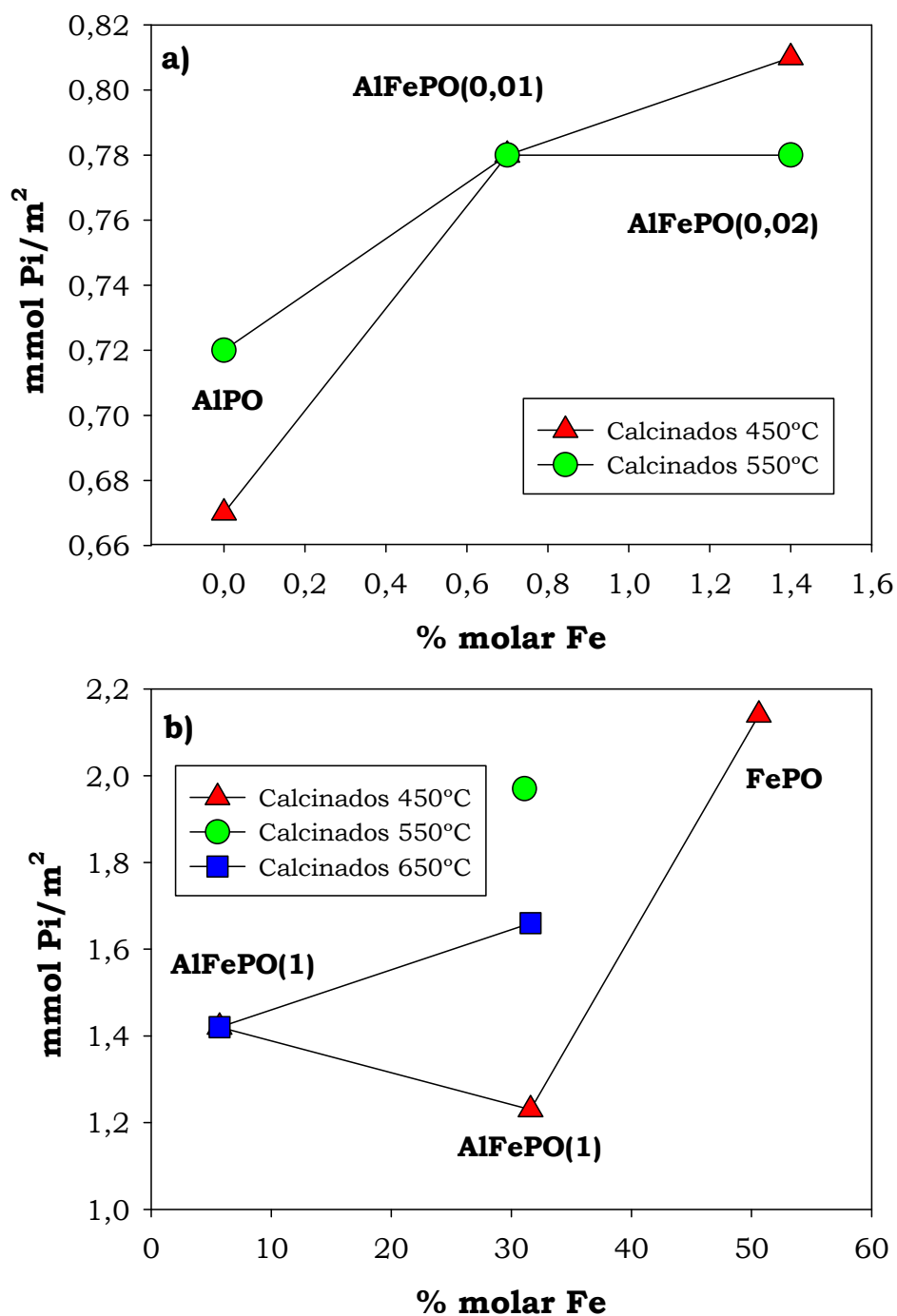


**Figura VI.2.1.3.8.** Valores de densidad de centros ácidos, acidez superficial y distribución de la fortaleza de los centros ácidos obtenidos por la técnica de TPD de piridina, para los sistemas coprecipitados calcinados a 550 °C, (\*) calcinado a 650 °C.



**Figura VI.2.1.3.9.**Acidez superficial ( $\mu\text{mol piridina/g}_{\text{cat}}$ ) frente a % molar de Fe (obtenido el por ICP-Masas) en a) sistemas de menor contenido en hierro y b) sistemas de mayor contenido en hierro.





**Figura VI.2.1.3.10.** Densidad de centros ácidos ( $\mu\text{mol piridina/m}^2$ ) frente a % molar de Fe (obtenido el por ICP-Masas) en a) sistemas de menor contenido en hierro y b) sistemas de mayor contenido en hierro.

Como se observa en la Tabla VI.2.1.3.2 y en las Figuras VI.2.1.3.6, VI.2.1.3.7 y VI.2.1.3.8, donde se representan gráficamente los valores que aparecen en ella, los sistemas de menor contenido en hierro, con independencia de la temperatura de calcinación:  $\text{AlFePO}(0,01)$ ,  $\text{AlFePO}(0,02)$  y  $\text{AlFePO}(0,1)650$  exhiben mayores valores de acidez superficial ( $\mu\text{mol Pi}\cdot\text{g}^{-1}$ ) y densidad de centros ácidos ( $\mu\text{mol Pi}\cdot\text{m}^{-2}$ ) que el fosfato simple o de referencia (siendo el sistema  $\text{AlFePO}(0,02)450$  el que presenta el mayor valor de acidez superficial de todos los sistemas con independencia del método de síntesis y de la temperatura de calcinación). Los sistemas mixtos de mayor contenido en hierro,  $\text{AlFePO}(1)$ , con independencia de la temperatura de calcinación, y el  $\text{FePO}450$ , presentan menor acidez superficial que el correspondiente fosfato de aluminio de referencia, aunque mayores valores de densidad de centros ácidos que éste. Esto se podría explicar en base a que con el aumento en el contenido en hierro, aumentarían lógicamente los centros ácidos de Brønsted  $\text{Fe-OH}$  y de Lewis  $\text{Fe}^{3+}$ , pero a partir del sistema  $\text{AlFePO}(0,1)650$ , los sistemas mixtos poseen menor contenido en aluminio que los anteriores, y por ello, posiblemente tendría lugar, en menor medida, el efecto sinérgico  $\text{Fe/Al}$  que ocurre en la formación de centros ácidos de Brønsted del tipo  $\text{Al-OH-Fe}$ , que son más ácidos que los grupos  $\text{P-OH}$ ,  $\text{Al-OH}$  [8] y  $\text{Fe-OH}$  por separado. Respecto a la acidez superficial, se observa en la Figura VI.2.1.3.9, que no existe una tendencia clara entre este parámetro y la temperatura de calcinación, así pues, el sistema de referencia calcinado a  $450^\circ\text{C}$  presenta menor valor que su homólogo calcinado a  $550^\circ\text{C}$ , mientras que los sistemas  $\text{AlFePO}(0,01)$  tienen el mismo valor con independencia de la temperatura de calcinación y el sistema  $\text{AlFePO}(0,02)450$  presenta mayor valor que el correspondiente calcinado a  $550^\circ\text{C}$ . No obstante, la tendencia general es un aumento de la acidez superficial con el contenido en hierro para estos sistemas. Respecto a los sistemas de

mayor contenido en hierro, se observa un aumento de la acidez superficial con la temperatura de calcinación en los sistemas mixtos AlFePO(1). Además, el sistema de referencia FePO450 presenta menor valor de acidez superficial que el resto de los sistemas, excepto que el sistema AlFePO(1)450 que presenta prácticamente el mismo valor. La ausencia de Al en este sistema podría explicar este resultado en base a la sinergia Fe/Al en la acidez superficial comentada con anterioridad.

Por otra parte, en la Figura VI.2.1.3.10, donde se representa la densidad de centros ácidos frente al contenido en hierro de los catalizadores (obtenido por ICP-Masas), se observa una tendencia idéntica a la de la acidez superficial para los sistemas con un menor contenido en hierro. Sin embargo, esto no sucede en los sistemas de mayor contenido en hierro, para los cuales se observa, como tendencia general, un aumento de densidad de centros ácidos con el aumento del contenido en hierro. En este caso, además del aumento lógico de la densidad de centros ácidos, tanto Brønsted Fe-OH, Al-OH-Fe, P-OH-Fe; como Lewiss Fe<sup>3+</sup>, con el aumento del contenido de hierro, la tendencia podría explicarse en base al exceso de hierro superficial obtenido por EDX respecto al obtenido para el bulk por ICP-Masas, siendo este contenido para AlFePO(1)450 menor que para AlFePO(1)650 y para este menor que para AlFePO(1)550.

En lo que a la fortaleza de los centros se refiere, se observa la predominancia de centros de fortaleza débil-media en todos los sólidos, siendo los sistemas mixtos de mayor contenido en Fe, el sistema AlFePO(0,02)450 y el FePO450 los únicos que poseen centros ácidos fuertes.

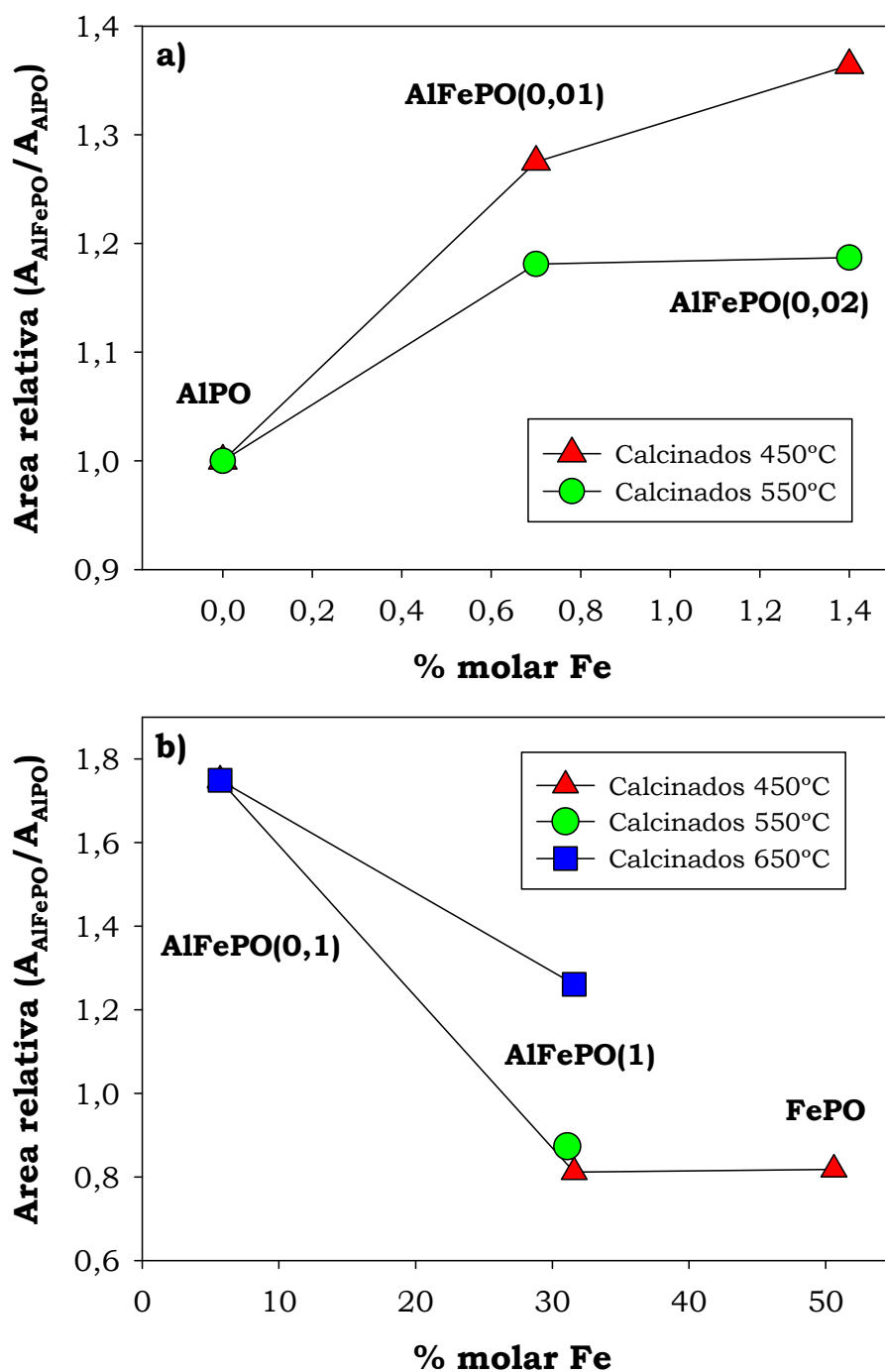
Como se ha indicado anteriormente, podemos afirmar que no se observa una tendencia clara de la acidez superficial ( $\mu\text{mol Pi}\cdot\text{g}^{-1}$ ) de los

sistemas mixtos en función del contenido en hierro. No obstante, si observamos la Figura VI.2.1.3.11 (cuyos datos aparecen recogidos en la Tabla VI.2.1.3.3), donde se representan las áreas relativas de los sistemas mixtos (calculada como la relación del área bajo la curva TPD-Pi de los sistemas mixtos respecto al área bajo la curva TPD-Pi de los correspondientes sistemas de referencia o blancos) frente al contenido en hierro (expresado en % molar de Fe obtenido por ICP-Masas), se puede asegurar, que para los catalizadores de menor contenido en Fe,  $\text{AlFePO}(0,01)$  y  $\text{AlFePO}(0,02)$  la tendencia general es que aumenta la acidez superficial de los catalizadores al aumentar el contenido de Fe, y este aumento es más acusado para los sistemas calcinados a  $450^{\circ}\text{C}$  que para los calcinados a  $550^{\circ}\text{C}$ . Esta tendencia se mantiene para el sistema  $\text{AlFePO}(0,1)650$ . Sin embargo, según se muestra en la Figura VI.2.1.3.11 b), la tendencia se invierte para los sistemas de mayor contenido en Fe, y disminuye la acidez superficial al aumentar el contenido de Fe, siendo esta disminución más acusada para los catalizadores calcinados a  $450^{\circ}\text{C}$  que para los calcinados a  $550^{\circ}\text{C}$ . Además, aunque los resultados representados en la Figura VI.2.1.3.9, son similares a los representados en la Figura VI.2.1.3.11, en esta última se representa el efecto del aumento del contenido en hierro en la acidez de los sistemas catalíticos restando la contribución debida a los blancos o sistemas de referencia correspondientes a cada temperatura de calcinación.

Los datos de áreas TPD-Pi obtenidos en la realización de los experimentos TPD-Pi utilizados para la representación gráfica de la Figura VI.2.1.3.11 aparecen en la siguiente tabla.

**Tabla VI.2.1.3.3.** Valores de áreas bajo la curva de TPD-Pi de los sistemas de referencia (AlPO450, AlPO550 y AlPO650) y sistemas catalíticos mixtos, y la relación entre dichas áreas, así como los valores de % molar de Fe obtenidos por ICP Masas para cada catalizador.

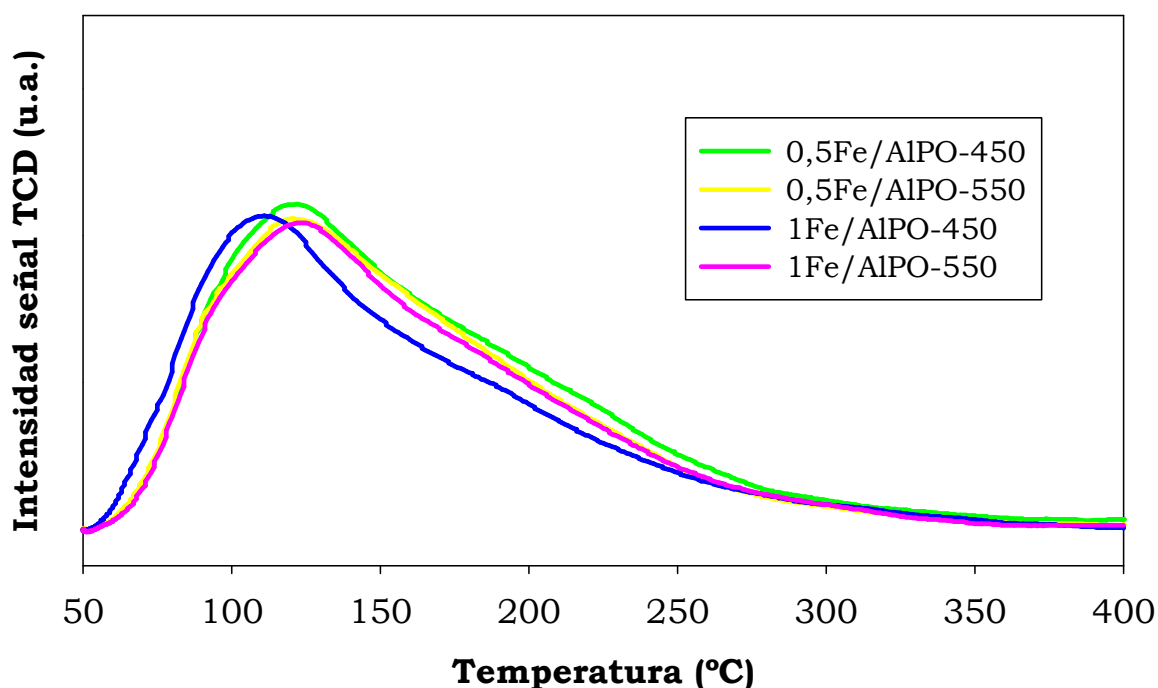
Blanco	Area sistema referencia	%Fe ICP-Masas	Catalizador	Area Sistema mixto	$\frac{A_{\text{mixto}}}{A_{\text{referencia}}}$
AlPO450	492,75	0,7	AlFePO(0,01)450	628,44	1,275
		1,4	AlFePO(0,02)450	672,25	1,364
		31,6	AlFePO(1)450	400,32	0,812
		50,6	FePO450	403,16	0,818
AlPO550	530,68	0,7	AlFePO(0,01)550	626,46	1,181
		1,4	AlFePO(0,02)550	629,86	1,187
		31,1	AlFePO(1)550	463,29	0,873
AlPO650	374,63	5,7	AlFePO(0,1)650	654,58	1,749
		31,6	AlFePO(1)650	472,5	1,261



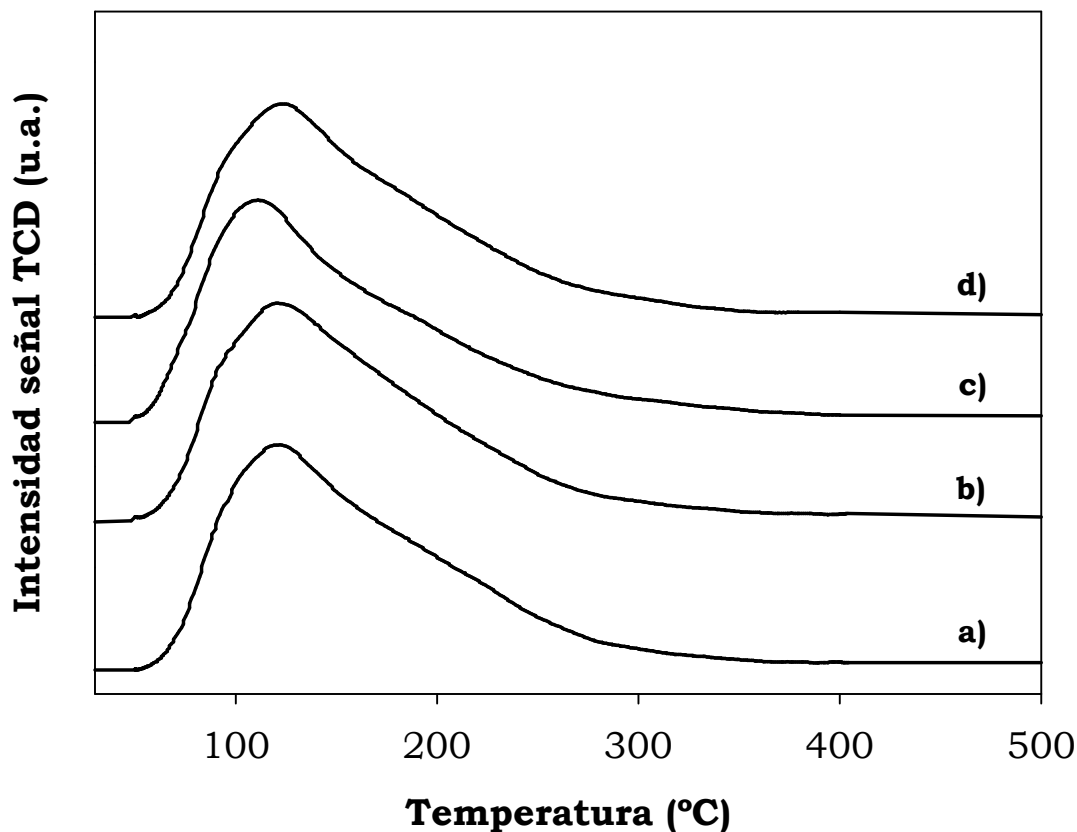
**Figura VI.2.3.11.-** Áreasrelativas (área bajo la curva TPD-piridina de los sistemas mixtos/área bajo la curva TPD-piridina del catalizador de referencia o blanco)a) de menor contenido en hierro y b) de mayor contenido en hierro, frente a % molar de Fe (obtenido el por ICP-Masas).

**b) Sistemas Soportados**

Los perfiles de desorción térmica programada de piridina quimisorbida obtenidos para los sólidos soportados por impregnación, calcinados a 450°C y 550°C, se muestran en las Figuras VI.2.1.3.12 y 2.1.3.13. En la Tabla VI.2.1.3.5 se muestran los valores de densidad de centros ácidos (expresados por m<sup>2</sup> de sólido), acidez superficial (expresada por gramo de sólido) y distribución de la fortaleza de los centros ácidos obtenidos por la técnica de TPD de piridina, para los sistemas impregnados.



**Figura VI.2.1.3.12.** Perfiles TPD de piridina obtenidos para los sistemas soportados superpuestos.



**Figura V.2.1.3.13.**Perfiles TPD de piridina obtenidos para los sistemas catalíticos soportados (a) 0,5Fe/AlPO-450; (b) 0,5Fe/AlPO-550; (c) 1Fe/AlPO-450; (d) 1Fe/AlPO-550.

En todos los casos los perfiles TPD-Pi presentan un pico ancho y asimétrico debido a la desorción de piridina, cuyo máximo oscila entre 111-126 °C para los distintos sistemas catalíticos soportados, correspondiente a centros ácidos de fortaleza débil-media. Son perfiles muy similares a los obtenidos para los correspondientes sistemas coprecipitados con el mismo contenido en hierro, al igual que las temperaturas de pico máximo. Así, la diferencia oscila en 5 ó 6 grados centígrados en todos los casos a excepción del sistema 0,5 Fe/AlPO-450



que presenta una diferencia algo mayor (17°C mayor) con su equivalente coprecipitado, tal como puede comprobarse en los datos que aparecen en la Tabla VI.2.1.3.4 para los sistemas catalíticos impregnados calcinados a 450 °C y 550 °C.

**Tabla VI.2.1.3.4.-**Temperatura de pico máximo para los sistemas catalíticos soportados con distinto contenido en hierro, calcinados a 450 °C y 550 °C.

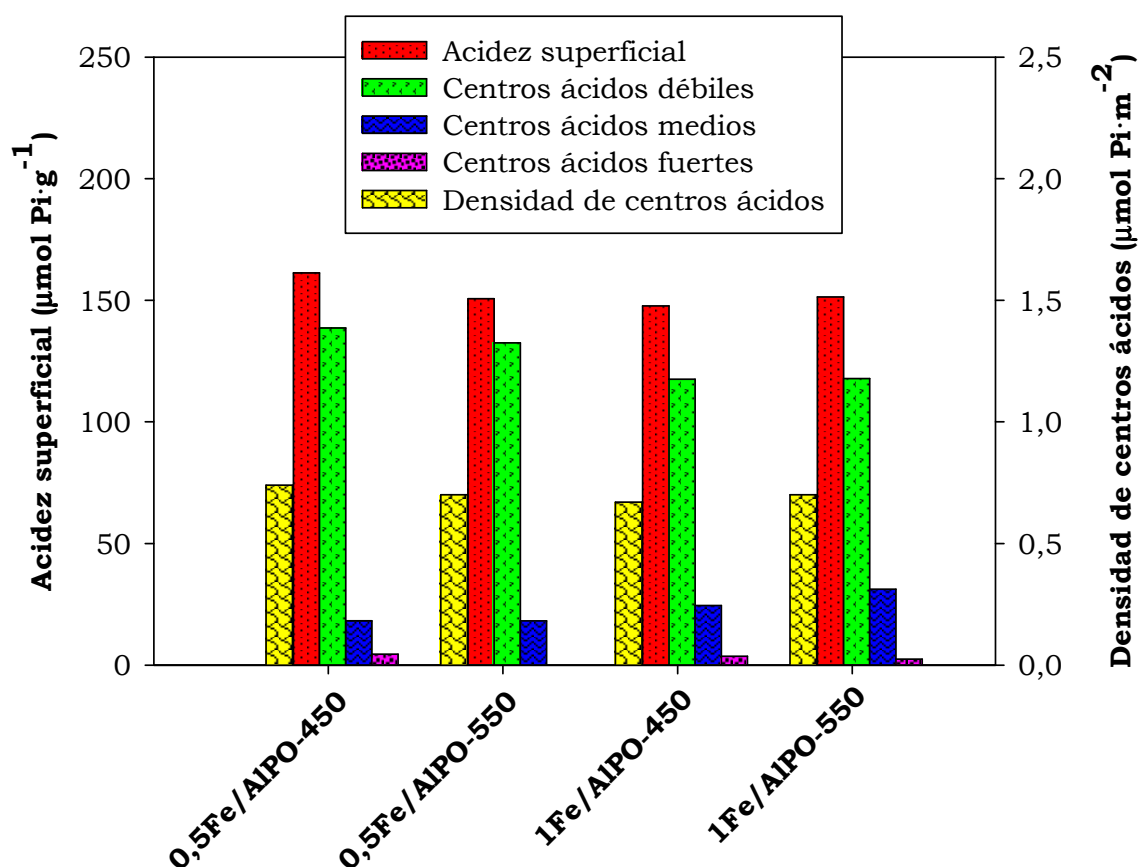
Sistema catalítico	Temperatura de pico máximo (°C)	
	Calcinados a 450 °C	Calcinados a 550 °C
0,5Fe/AlPO	122	121
1Fe/AlPO	111	124

La deconvolución de los perfiles mide los porcentajes de centros en función de su fortaleza, que se muestran en la Tabla VI.2.1.3.5. Así, en todos los sistemas, de nuevo, predominan los centros de fortaleza débil (78-88 %), centros de fortaleza media (11-21%) y centros de acidez fuerte, cuya contribución a la acidez superficial total es muy escasa(2-3%), con excepción del sistema 0,5Fe/AlPO-550 que sólo presenta centros de fortaleza débil y media. Así pues, es de suponer que en los sólidos soportados existan centros ácidos de tipo Brønsted (principalmente P-OH, Al-OH, P-OH-Al, y en menor medida Al-OH-Fe, Fe-OH y P-OH-Fe), y centros ácidos tipo Lewis ( $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ ), a diferencia de lo que ocurría en los sistemas coprecipitados equivalentes, a excepción del sistema coprecipitado  $\text{AlFePO}(0,02)_{450}$  que presenta un 5,8% de centros ácidos fuertes.

**Tabla VI.2.1.3.5.** Valores de densidad de centros ácidos, acidez superficial y distribución de la fortaleza de los centros ácidos obtenidos por la técnica de TPD de piridina, para los sistemas impregnados.

CATALIZADOR	Piridina ( $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ )	Piridina ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Porcentaje de fortaleza (%)		
			Débil (80-200 °C)	Media (200-300 °C)	Fuerte (300-400 °C)
0,5 Fe/AIPO-450	0,74	161,3	138,6 (85,9 %)*	18,2 (11,3 %)	4,5 (2,8 %)
0,5 Fe/AIPO-550	0,70	150,7	132,5 (87,9 %)	18,2 (12,1%)	-
1 Fe/AIPO-450	0,67	145,7	117,6(80,7%)	24,5 (16,8%)	3,6 (2,5%)
1 Fe/AIPO-550	0,70	151,4	117,8 (77,8%)	31,2 (20,6%)	2,4 (1,6 %)

(\*)  $\mu\text{mol Pi/g}$  (porcentaje de fortaleza)



**Figura VI.2.1.3.14.** Valores de densidad de centros ácidos, acidez superficial y distribución de la fortaleza de los centros ácidos obtenidos por la técnica de TPD de piridina, para los sistemas soportados calcinados a 450 °C, y a 550 °C.

Todos los sistemas soportados estudiados presentan un valor de acidez superficial muy similar sin observarse grandes diferencias ni con el contenido de hierro ni con la temperatura de calcinación, siendo el sistema 0,5Fe/AlPO-450 el que presenta un ligero mayor valor de acidez superficial. Se observa también un contenido, ligeramente mayor, de

centros ácidos débiles en los sistemas 0,5Fe/AlPO frente a los sistemas 1Fe/AlPO y un aumento de los centros de acidez media de los de mayor contenido en hierro respecto a los de menor contenido en hierro.

Además, estos sistemas soportados presentan unos valores muy similares de densidad de centros ácidos y valores de acidez superficial, aproximadamente un 20% de media menor, a sus homólogos coprecipitados.

Atendiendo a la acidez superficial ( $\mu\text{moles}$  de piridina desorbida por gramo de catalizador) el orden de mayor a menor acidez de los sistemas catalíticos analizados es el siguiente: AlFePO(0,02)450 > AlFePO(0,1)650 > AlFePO(0,02)550 > AlFePO(0,01)450 > AlFePO(0,01)550 > 0,5Fe/AlPO-450 > AlPO550 > 1Fe/AlPO-550 > 0,5Fe/AlPO-550 > AlPO450 > 1Fe/AlPO-450 > AlFePO(1)650 > AlFePO(1)550 > FePO450 > AlFePO(1)450. Esta secuencia obtenida, nos indica que el sistema AlFePO(0,02)450 es el que presenta mayor acidez comparado con el resto de los catalizadores. Además, los resultados obtenidos sugieren, que las propiedades ácidas de estos catalizadores, dependen en gran medida del método de síntesis, obteniéndose como tendencia general, que los sistemas con mayor acidez, son los catalizadores coprecipitados con menores contenidos en hierro. Lo que nos induce a pensar, que el efecto sinérgico Fe-Al, es más efectivo a menores contenidos en hierro, es decir, a relaciones Fe/Al menores. Resultados similares se han obtenido para sistemas tipo Fe/Al-SBA y Fe/Al-MCM[9].

En conclusión, apoyándonos en los valores mostrados en las Tablas VI.2.1.3.2 y VI.2.1.3.5, pequeños contenidos en hierro promueven la acidez de los fosfatos de aluminio, mientras que contenidos de Fe iguales a Al tienen como consecuencia una disminución de la acidez. No obstante, todos los sistemas mixtos

exhiben mayor acidez que el fosfato de hierro. Tendencia contraria se obtiene en la densidad de centros, mostrando los sistemas mixtos una densidad comprendida entre el fosfato de aluminio y el fosfato de hierro.

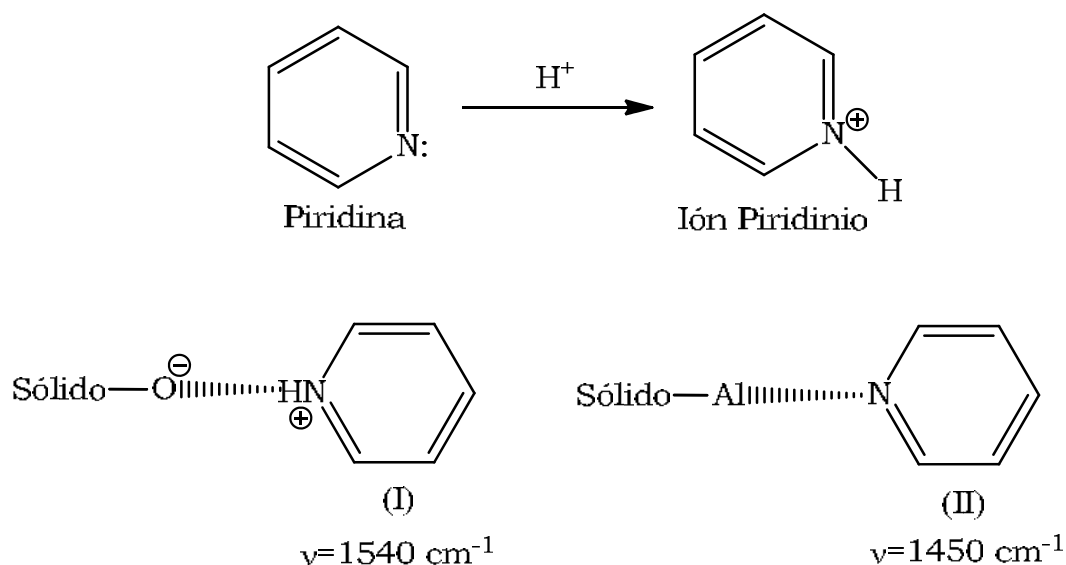
A igualdad de contenido en hierro, los sistemas coprecipitados exhiben una densidad ligeramente inferior a los soportados, siendo el  $\text{AlFePO}(0,02)_{450}$  el que exhibe la mayor densidad de centros ácidos, siendo el único que muestra centros fuertes aunque en porcentaje bajo (6%).

## **VI.2.2. ANÁLISIS DE PIRIDINA ADSORBIDA MEDIANTE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE REFLEXIÓN DIFUSA(DRIFT-Pi)**

### **VI.2.2.1. FUNDAMENTO TEÓRICO**

Para complementar el estudio de las propiedades ácidas de los sólidos se ha realizado también un estudio de la naturaleza de los centros, mediante análisis por espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier de reflexión difusa, o DRIFT, de los catalizadores saturados con piridina.

Existen numerosas publicaciones en la bibliografía acerca del estudio por espectroscopia infrarroja de la interacción de una molécula básica con la superficie de un catalizador [12, 13-17]. La piridina es la base más útil para el estudio por separado de la acidez de Brønsted y Lewis de un sólido, ya que los centros de Brønsted (B, I) y los de Lewis (L, II), en su interacción con la piridina ( $C_5H_5N$ ), pueden distinguirse fácilmente por su espectro infrarrojo, ya que dicha interacción da origen a especies químicas que dan bandas de absorción en espectroscopia infrarroja a diferentes valores de frecuencias de absorción, Figura VI.2.2.1.1.



**Figura VI.2.2.1.1.** Formación del ion piridonio correspondiente a la unión de la piridina con un centro ácido de Brønsted. Interacción de la piridina con diferentes centros ácidos superficiales: Brønsted (I) y Lewis (II), y frecuencias de absorción infrarroja de centros ácidos de Brønsted (I),  $\nu=1540\text{ cm}^{-1}$  y Lewis (II),  $\nu=1450\text{ cm}^{-1}$ .

La determinación de los centros de Lewis y de Brønsted requiere la aplicación de un método cuantitativo de espectroscopia infrarroja. Así, la aplicación de la forma integrada de la ley de Beer:

$$A = c \cdot l \cdot \epsilon_y^a \cdot dy \text{ (Ec. 2.2.1.1)}$$

a las bandas correspondientes a la piridina enlazada a centros Brønsted y a centros Lewis, conduce a una relación entre la concentración de centros Lewis, [L], y de Brønsted, [B], dada por:

$$\frac{[L]}{[B]} = \left( \frac{A_L}{A_B} \right) \cdot \left[ \frac{(\gamma \cdot \epsilon_V^a)_L}{(\gamma \cdot \epsilon_V^a)_B} \right] \text{ (Ec. 2.2.1.2)}$$

donde cada uno de los términos de la expresión representa a:

$A_L$  = área del pico (absorbancia integrada) correspondiente al centro de Lewis;

$A_B$  = área del pico (absorbancia integrada) correspondiente al centro de Brønsted.

$(\gamma \cdot \epsilon_V^a)_L$  = coeficiente de extinción integrado aparente ( $\text{g cm}^{-1}$ ) para la banda correspondiente al centro de Lewis.

$(\gamma \cdot \epsilon_V^a)_B$  = coeficiente de extinción integrado aparente ( $\text{g cm}^{-1}$ ) para la banda correspondiente al centro de Brønsted.

#### VI.2.2.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Las medidas se han realizado en un espectrofotómetro infrarrojo (Bomen MB-3000) equipado con una "cámara ambiental" (SpectraTech, P/N 0030-100) incluyendo un dispositivo de reflexión difusa, con una resolución de  $8 \text{ cm}^{-1}$  y 256 barridos por término medio, para cada análisis. La muestra es purgada con un flujo de nitrógeno ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ , deshidratado y desoxigenado) durante las medidas.

Los espectros se han efectuado en un intervalo de número de onda de  $1700\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$ . La cámara de control ambiental permite realizar los espectros fijando la temperatura deseada, hasta temperaturas de  $400^\circ\text{C}$ . El control de temperatura al que es sometida la



muestra se realiza con un termopar insertado en la cámara del portamuestras, directamente en contacto con la muestra, mientras ésta se encuentra en contacto con un flujo gaseoso.

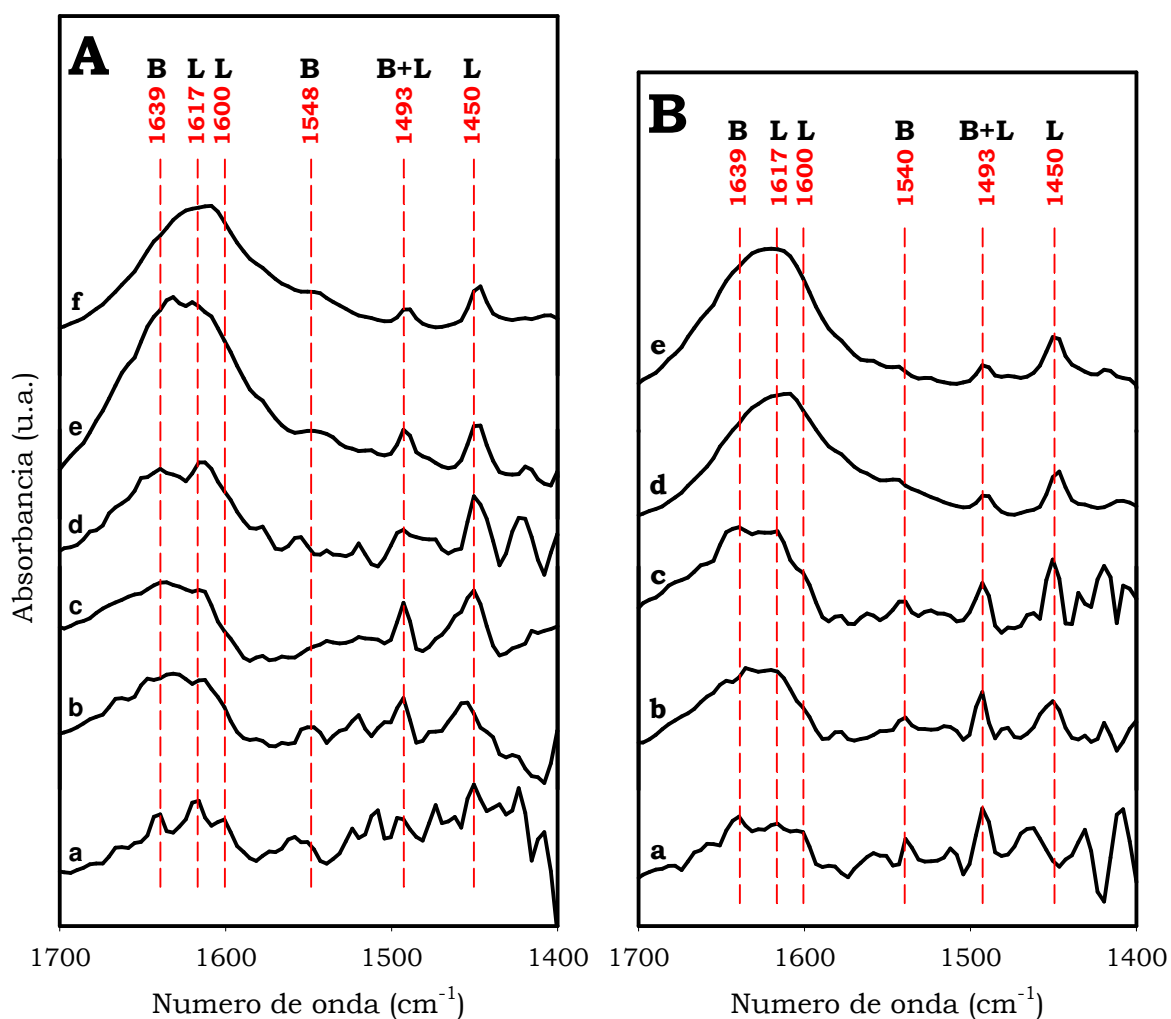
Los sólidos estudiados se depositaron en un pequeño crisol procurando que la superficie de los mismos fuese lo más plana y regular posible. Previamente a la adquisición de los espectros, los sistemas se tratan térmicamente (para garantizar la eliminación de todas las moléculas gaseosas físisorbidas sobre su superficie (principalmente agua) a 300 °C durante al menos 1 h antes de llevar a cabo los espectros de referencia, bajo un flujo de aire y nitrógeno (50 mL min<sup>-1</sup>, deshidratado y desoxigenado). A continuación, se adquiere el espectro de referencia a 300 °C y se baja la temperatura a 200 °C. El catalizador se mantiene a esta temperatura durante 30 min y se efectúa, posteriormente, el espectro de referencia a dicha temperatura. A 150 °C, se repite este procedimiento. En el tratamiento térmico de los catalizadores no debe superarse la temperatura de calcinación a la que han sido sintetizados los catalizadores ni la temperatura a la que son utilizados durante la reacción.

Seguidamente, se procede a realizar la adsorción de la molécula prueba (piridina), la cual se realiza a 50 °C, durante 30 minutos, introduciendo la muestra en una campana con ambiente o atmósfera saturada de piridina para asegurar la saturación por adsorción de los centros ácidos superficiales de los catalizadores. Posteriormente los sólidos saturados, fueron llevados de nuevo al equipo DRIFT, y sometidos a un flujo de nitrógeno durante 1 h a temperatura ambiente, con el fin de eliminar la piridina físisorbida. Seguidamente, se realiza el espectro al sólido a 50 °C y tras ser calefactado a 150 °C, 200 °C y 300 °C.

Finalmente, se obtienen los espectros característicos de las diferentes formas de piridina retenida sobre el catalizador, a 50°C, 150°C, 200°C y 300°C. Una vez sustraído el espectro de referencia, (el espectro DRIFT-Pi se adquiere dos veces por cada temperatura, una primera vez a los 30 minutos y seguidamente a 1h).

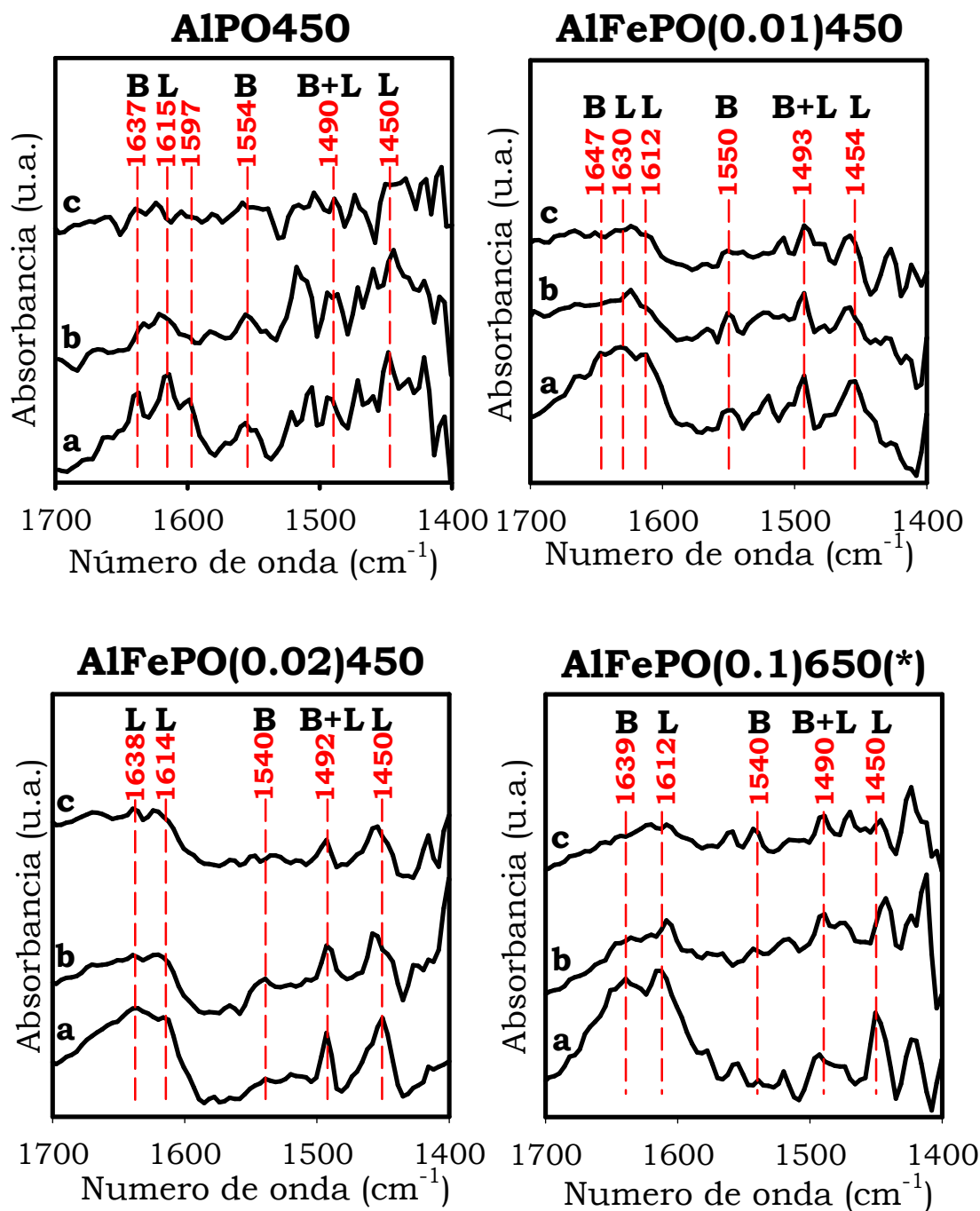
### **VI.2.2.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN**

Los espectros característicos de la piridina retenida, a 150°C, 200°C y 300°C, en la región de 1700-1400  $\text{cm}^{-1}$  sobre los sistemas coprecipitados estudiados, se muestran en las Figuras VI.2.2.3.1, VI.2.2.3.2, VI.2.2.3.3 y VI.2.2.3.4. Los espectros ponen de manifiesto la existencia de piridina interaccionando tanto con centros ácidos de Brønsted como de Lewis, con una clara predominancia de los segundos.

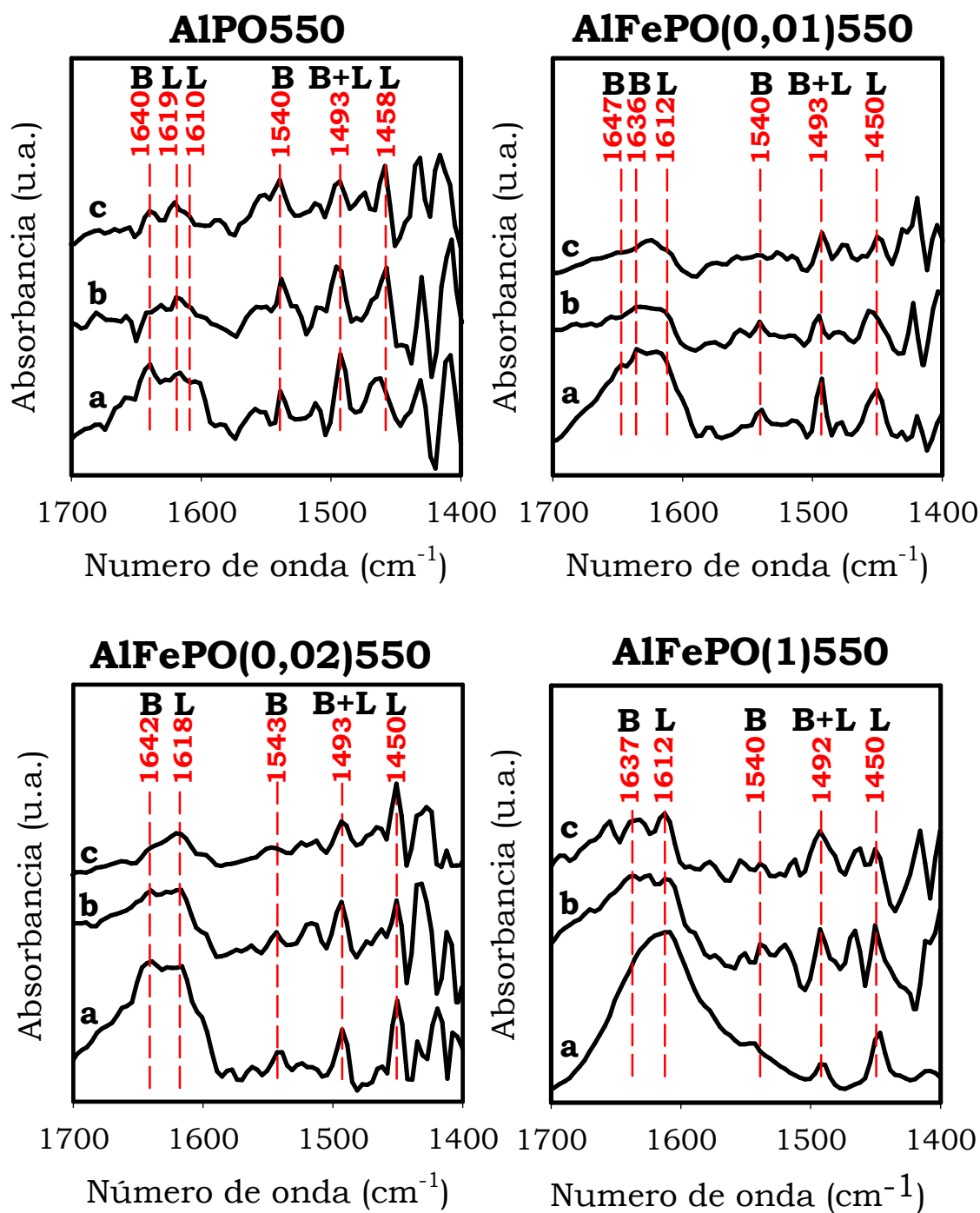


**Figura VI.2.2.3.1.** Espectros IR de reflexión difusa de los sistemas coprecipitados: A) a) AlPO450, b) AlFePO(0,01)450, c) AlFePO(0,02)450, d) AlFePO(0,1)650, e) AlFePO(1)450, f) FePO450. B) a) AlPO550, b) AlFePO(0,01)550, c) AlFePO(0,02)550, d) AlFePO(1)550, e) AlFePO(1)650, tras la desorción de piridina a 50°C durante 1h.

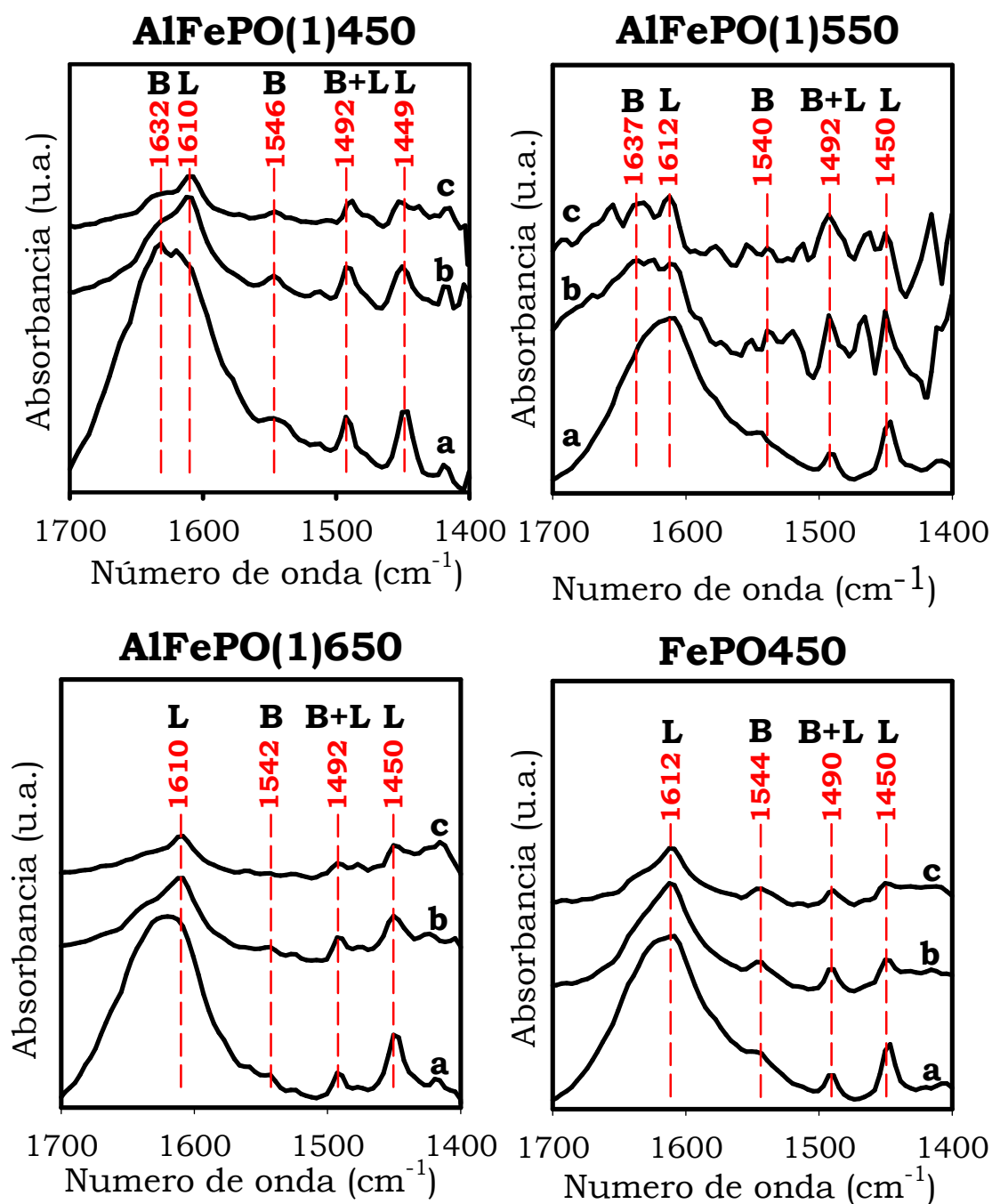
**Figura VI.2.2.3.2.-** Espectros IR de reflexión difusa de piridina adsorbida sobre los sistemas coprecipitados de menor contenido en hierro calcinados a 450°C, y (\*) calcinado a 650°C, tras la desorción de piridina durante 1h a la temperatura: a) 50°C; b) 150°C; c) 200°C.



**Figura VI.2.2.3.3.-** Espectros IR de reflexión difusa de los sistemas coprecipitados de menor contenido en hierro, calcinados a 550°C tras la desorción de piridina durante 1h a la temperatura: a) 50°C; b) 150°C; c) 200°C.



**Figura VI.2.2.3.4.** Espectros IR de reflexión difusa de los sistemas coprecipitados de mayor contenido en hierro, tras la desorción de piridina durante 1h a la temperatura: a) 50°C; b) 150°C; c) 200°C.



Así, los espectros DRIFT de los catalizadores en la región 1700-1400  $\text{cm}^{-1}$  después de la adsorción de piridina, mostraron bandas de adsorción entorno a los valores 1450, 1493, 1540, 1610, 1618 y 1637  $\text{cm}^{-1}$ . Estos valores de número de onda pueden oscilar en un rango de  $\pm 1-5 \text{ cm}^{-1}$  de unos catalizadores a otros, en función del contenido de hierro y la temperatura de calcinación. De acuerdo a la bibliografía [8-10,13-24] las bandas en torno a 1450  $\text{cm}^{-1}$  y 1610-1618  $\text{cm}^{-1}$ , pueden ser asignadas a piridina enlazada coordinadamente a centros ácidos de Lewis (L-Pi), mientras que las bandas, de menor intensidad que las anteriores, en torno a 1540  $\text{cm}^{-1}$  y el hombro en torno a 1637, se adscriben a vibraciones de anillo del ion piridonio sobre centros ácidos de Brønsted (B-PiH<sup>+</sup>). La banda a 1493  $\text{cm}^{-1}$  está asociada a la quimisorción de piridina en ambos sitios ácidos, Brønsted y Lewis.

En la Figura VI.2.2.3.1 se observa, como era de esperar, la presencia de centros ácidos Brønsted en todos los sistemas, aunque el espectro de los fosfatos de referencia AlPO450 y AlPO550 presenta una señal Brønsted (B-PiH<sup>+</sup>) mayor que en los sistemas mixtos y que en el sistema FePO450, pues como se indicó en el apartado anterior (VI.2.1. TPD-Pi), los grupos P-OH representan los sitios ácidos Brønsted más estables sobre la superficie de estos catalizadores. Además, tal como se indicó anteriormente, la presencia de grupos hidroxilos P-OH-Al enlazados, los cuales son más ácidos que los grupos P-OH, no puede ser descartada. Además, tanto AlPO450 como AlPO550 presentan también centros ácidos de Lewis debidos a la presencia de Al<sup>+3</sup>. También se observa que, conforme aumenta el contenido en hierro, el centro de la banda de Lewis (L-Pi) sufre un ligero desplazamiento hacia valores menores de número de onda y que la relación entre centros ácidos Brønsted y Lewis (PiH<sup>+</sup>/L-Pi) cambia visiblemente, aumentando la intensidad de la banda asociada a centros ácidos de Lewis (1450  $\text{cm}^{-1}$

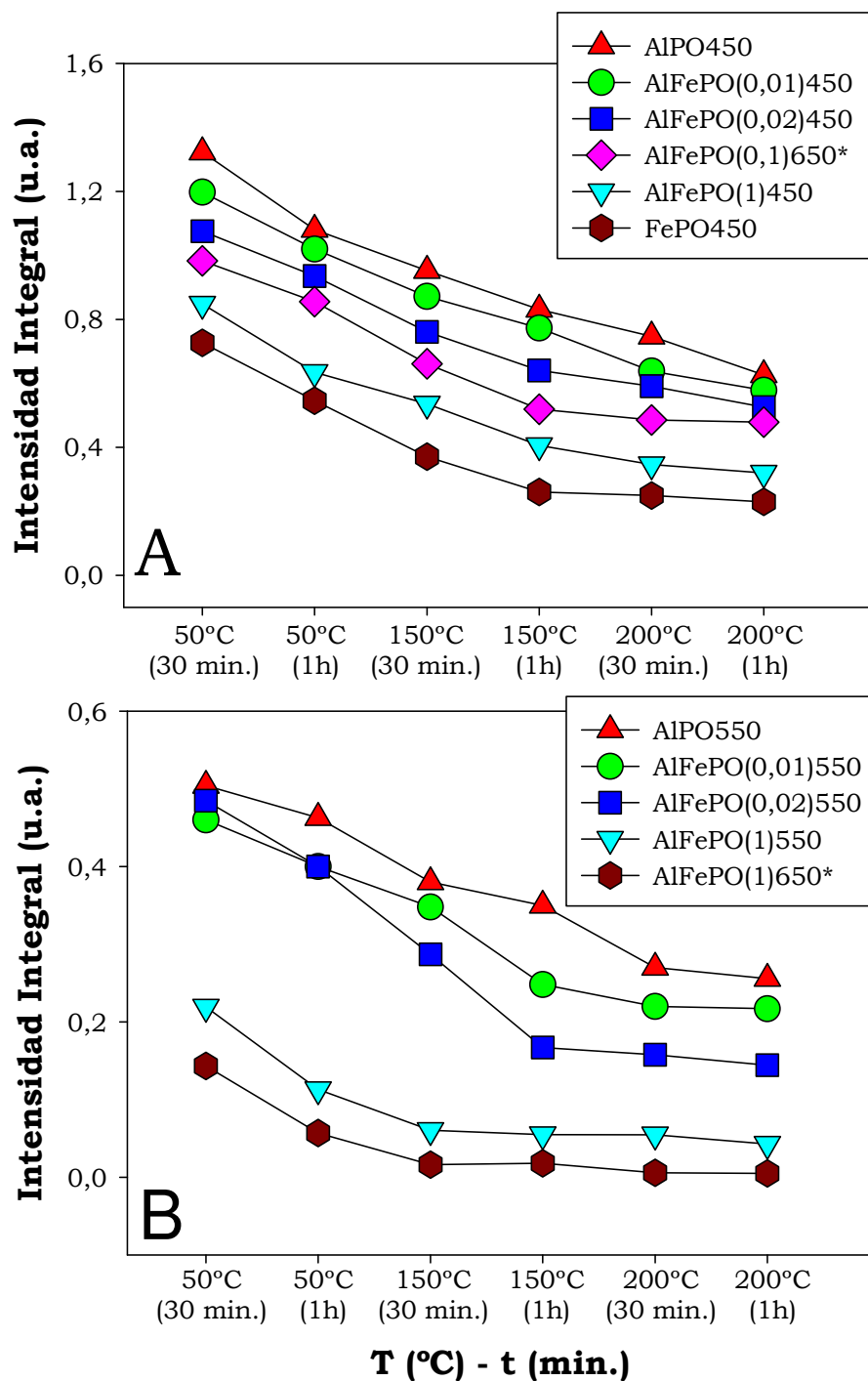
<sup>1</sup>y 1600-1618 cm<sup>-1</sup>) con el contenido en hierro de los catalizadores. En los sistemas mixtos de menor contenido en hierro, con independencia de la temperatura de calcinación, este cambio se observa no tanto por la pérdida de acidez Brønsted sino predominantemente por el aumento en la banda L-Pi. Este hecho es muy visible para el sistema AlFePO(0,02)450, donde el aumento de la intensidad de la banda L-Pi es muy significativo respecto al resto de los sistemas. Para los sistemas de mayor contenido en hierro, el descenso en la acidez Brønsted es más evidente mientras la intensidad de la banda L-Pi, decrece ligeramente. Este hecho puede estar relacionado con el anteriormente mencionado efecto sinérgico Fe/Al, como responsable de la mejora de la acidez en los sistemas mixtos, sobre todo para menores contenidos de hierro.

Por otra parte, la posición de las bandas en torno a 1600 cm<sup>-1</sup> puede ser considerada como una medida de la fortaleza de los centros ácidos de Lewis de la superficie del catalizador [20]. Las bandas a mayor número de onda (en torno a 1618 cm<sup>-1</sup>), presentes en AlPO450 (1615 cm<sup>-1</sup>), AlFePO(0,02)450 (1614 cm<sup>-1</sup>) y AlFePO(0,02)550 (1618 cm<sup>-1</sup>) son el resultado de centros ácidos de Lewis fuertes, mientras que las bandas a valores menores de número de onda (en torno a 1610 cm<sup>-1</sup>), presentes en, AlFePO(0,01)450 (1612 cm<sup>-1</sup>), AlFePO(0,1)650 (1612 cm<sup>-1</sup>), AlFePO(1)450 (1610 cm<sup>-1</sup>), AlFePO(1)650 (1610 cm<sup>-1</sup>), AlPO550 (1610 cm<sup>-1</sup>), AlFePO(0,01)550 (1612 cm<sup>-1</sup>) y AlFePO(1)550 (1612 cm<sup>-1</sup>) indican centros ácidos de fortaleza media. A pesar de que la intensidad de ambas bandas aumenta con el aumento del contenido en hierro, indicando el aumento en la cantidad de centros ácidos de tipo Lewis, si comparamos la relación de las bandas 1618/1610 cm<sup>-1</sup>, se puede observar que los sistemas mixtos de menor contenido en hierro (AlFeP(0,02)450-550) presentan la banda en torno a 1618 cm<sup>-1</sup> y que al aumentar en contenido en hierro los sistemas mixtos (AlFePO(1)450-

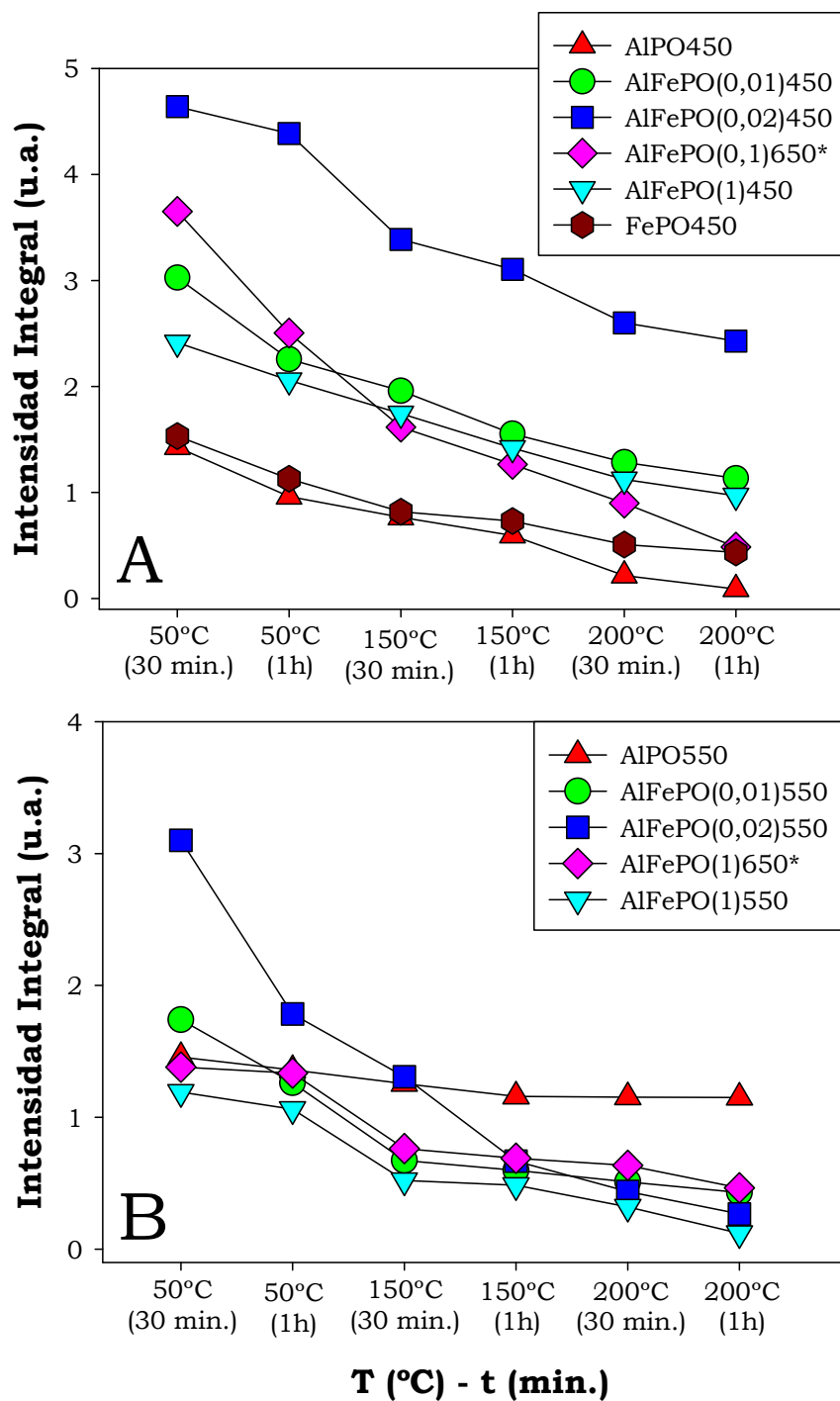


550-650) presentan la banda en torno a  $1610\text{ cm}^{-1}$ . Esto indica que los centros ácidos de Lewis  $\text{Al}^{3+}$  más fuertes, son menos abundantes, obviamente, en los sistemas de mayor contenido en hierro, mientras que los centros ácidos de Lewis  $\text{Fe}^{3+}$  de fortaleza media se van creando a medida que se produce la sustitución Al-Fe, e incluso este hecho podría indicar que en algunos casos, los centros ácidos de Lewis  $\text{Al}^{3+}$ , pueden quedar cubiertos por clustersoligoméricos  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ , cuya posible presencia se indicó en el capítulo de caracterización, apartado V.6 en el análisis de los espectros UV-visible.

Por otra parte, en las Figuras VI.2.2.3.2, VI.2.2.3.3 y VI.2.2.3.4, se observa el rápido decaimiento y la disminución de la intensidad de las bandas de piridina durante la desorción térmica. Lo cual indica la acidez intermedia de estos sólidos respecto a otros sistemas catalíticos de mayor acidez como por ejemplo los sistemaszeolíticos. Además, a pesar del rápido descenso de las señales, la piridina adsorbida sobre centros ácidos de Brønsted y Lewis se sigue observando aún a  $300^\circ\text{C}$ , mediante la permanencia de las bandas en torno a  $1540\text{ cm}^{-1}$  y  $1450\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, en todos los sólidos. Esto explica las bandas anchas de los perfiles TPD-piridina, que lógicamente, comprenden la desorción de piridina de, tanto centros ácidos Brønsted como Lewis, y también explica la presencia de centros ácidos fuertes en algunos sistemas de menor contenido en hierro, tales como  $\text{AlFePO}(0,02)450$  y  $\text{AlFePO}(0,1)650$ , y de mayor contenido en hierro  $\text{AlFePO}(1)$  y  $\text{FePO}450$ .



**Figura VI.2.2.3.5.** Cambio del área de la banda DRIFT para la piridina coordinada a centros ácidos de Brønsted (B-PiH<sup>+</sup>) a  $\sim 1540\text{ cm}^{-1}$  con la temperatura de desorción, en sistemas calcinados A) 450°C y B) 550°C; (\*)650°C.



**Figura VI.2.2.3.6.-**Cambio del área de la banda DRIFT para la piridina coordinada a centros ácidos de Lewis (L-Pi) a  $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$  con la temperatura de desorción, en sistemas calcinados A) 450°C y B) 550°C; (\*)650°C.

La tendencia de las intensidades de las bandas B-PiH<sup>+</sup> y L-Pi con la temperatura de desorción, aparece representada en las Figuras VI.2.2.3.5 y VI.2.2.3.6. Así, en la Figura VI.2.2.3.5 se representa el cambio del área de la banda DRIFT para la piridina coordinada a centros ácidos de Brønsted (B-PiH<sup>+</sup>) a  $\sim 1540\text{ cm}^{-1}$  con la temperatura de desorción. Se puede observar que los fosfatos de aluminio de referencia, con independencia de la temperatura de calcinación, son los sistemas que presentan mayor acidez tipo Brønsted, la cual disminuye a medida que aumenta el contenido en hierro y la temperatura de calcinación en los sistemas mixtos. La mayor intensidad de las bandas B-PiH<sup>+</sup> de los sistemas calcinados a 450°C (Figura VI.2.2.3.5, A) respecto a los calcinados a 550°C (Figura VI.2.2.3.5, B), sobre todo a menor temperatura, indica el mayor número de centros ácidos Brønstedde baja fortaleza (Al-OH) o P-OH presentes en los sistemas calcinados a 450°C, que se pierden al aumentar la temperatura de calcinación, debido posiblemente a reacciones de condensación entre grupos hidroxilo próximos unidos por puentes de hidrógeno (Figura VI.2.1.3.5, pág. 222). El descenso de la acidez Brønsted con el aumento del contenido en hierro, como se indicó con anterioridad, pudiera ser debido a la sustitución de grupos Al-OH por Fe-OH, los cuales tienen menor acidez que los Al-OH.

En la Figura VI.2.2.3.6 se representa el cambio del área de la banda DRIFT para la piridina coordinada a centros ácidos de Lewis (L-Pi) a  $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$  con la temperatura de desorción. En ella se observa, que todos los sistemas mixtos calcinados a 450 (Figura VI.2.2.3.6, A) presentan una mayor abundancia de centros ácidos de Lewis respecto al fosfato simple de referencia AlPO<sub>4</sub>50, y dentro de ellos, los de menor contenido en hierro son los que presentan mayores valores de centros ácidos Lewis, destacando el sistema AlFePO(0,02)450, con un valor de

cantidad de centros ácidos tipo Lewis muy superior al resto de los sistemas. Además, en los catalizadores calcinados a mayores temperaturas (Figura VI.2.2.3.5, B), solo los sólidos de menor contenido en hierro y a bajas temperaturas presentan mayores valores de número de centros ácidos de Lewis que el fosfato simple  $\text{AlPO}_550$ . Además, la fuerte caída en la intensidad de las bandas, a mayores temperaturas para los sistemas mixtos, sugiere la menor fortaleza tipo Lewis de los centros  $\text{Fe}^{3+}$  respecto a los  $\text{Al}^{3+}$ , tal como se indicó anteriormente junto con el leve desplazamiento de la banda L-Pi hacia menores valores de número de onda con el aumento en el contenido de hierro. Por otra parte, el hecho de que en los sistemas calcinados a  $450^\circ\text{C}$  mantengan más piridina unida a centros ácidos tipo Lewis que el fosfato simple  $\text{AlPO}_450$ , puede sugerir que hay también una minoría de centros ácidos fuertes de Lewis debidos a especies de hierro en sinergia con las especies de aluminio. A mayores contenidos de hierro, la intensidad de la señal L-Pi decrece, posiblemente, como se comentó con anterioridad, debido a la mayor abundancia de clustersoligoméricos  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  que cubren los centros ácidos de Lewis  $\text{Al}^{3+}$  en los sistemas mixtos de mayor contenido en Fe, y que justificaría el menor decaimiento de la señal en el sistema  $\text{AlPO}_550$  a partir de los  $150^\circ\text{C}$  de temperatura de desorción.

En cuanto a la relación entre la intensidad de las bandas asociadas a centros Brønsted y centros Lewis (B/L) mostrada en la Tabla VI.2.2.3.1, se observa como todos los catalizadores presentan una mayor abundancia de centros ácidos tipo Lewis respecto a los tipo Brønsted, y todos los sistemas mixtos presentan mayor acidez Lewis que el fosfato  $\text{AlPO}_450$ , el cual posee la mayor relación de centros B/L de todos los catalizadores. También se observa un aumento del número de centros Lewis con el aumento del contenido en hierro, siendo esta tendencia más acusada con la temperatura de calcinación, pues el

sistema AlFePO(1)650 presenta centros ácidos casi exclusivamente tipo Lewis.

**Tabla VI.2.2.3.1.** Áreas de las bandas de absorción asociadas a los centros ácidos Bronsted y Lewis y relación B/L, de cada uno de los catalizadores estudiados, correspondientes a los espectros DRIFT tras la desorción de piridina a 150°C durante 1h.

Catalizador	Area B-PiH <sup>+</sup> (1540 cm <sup>-1</sup> )	Area L-Pi (1450 cm <sup>-1</sup> )	Relación B/L
AlPO450	0,8311	0,5950	1,40
AlFePO(0,01)450	0,7730	1,5525	0,50
AlFePO(0,02)450	0,6408	3,1052	0,21
AlFePO(0,1)650	0,5193	1,2648	0,41
AlFePO(1)450	0,4061	1,4186	0,28
FePO450	0,2606	0,7308	0,35
AlPO550	0,3497	1,1584	0,30
AlFePO(0,01)550	0,2482	0,5988	0,42
AlFePO(0,02)550	0,1670	0,6675	0,25
AlFePO(1)550	0,0550	0,4855	0,11
AlFePO(1)650	0,0181	0,6898	0,03

## **VI.3. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR-H<sub>2</sub>)**

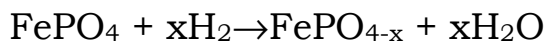
### **VI.3.1. INTRODUCCIÓN [25]**

Dentro de las técnicas de caracterización de sólidos con propiedades redox, la reducción a temperatura programada (Thermal Programmed Reduction, “TPR”) es, en la actualidad, una de las más usadas. La técnica “TPR”, que fue desarrollada en 1975 por *Robertson y col.* [26], puede ser clasificada dentro del amplio grupo de las técnicas termoanalíticas, que se basan en la medida de una propiedad química o física de un sólido mientras la temperatura del mismo varía de una manera predeterminada.

Esta técnica en concreto se basa en la medida de la reducibilidad de especies en sólidos, lo cual permite obtener información del estado

de las especies presentes. En ella se obtiene el registro de la velocidad de reducción de un sólido mientras que pasa a través del mismo un gas reductor, normalmente hidrógeno, al mismo tiempo que se somete a un aumento lineal de la temperatura. Esto se consigue midiendo la concentración o los cambios de presión en la fase gaseosa (reactivos o productos) o por cambios de peso del sólido que está siendo reducido. Así, la cantidad de hidrógeno que se va consumiendo durante la reacción se puede medir fácilmente por diferencia de la conductividad térmica del gas antes y después de la reducción empleando un detector de conductividad térmica ("TCD"). Con objeto de aumentar la sensibilidad se usan bajas concentraciones de este gas en argón o nitrógeno, aunque normalmente se prefiere argón debido a su mayor carácter inerte. El resultado final es una representación gráfica de la velocidad de reducción (que es proporcional a la disminución de la concentración de hidrógeno con respecto a la mezcla original, y por tanto, a la respuesta del detector) frente a la temperatura.

Teniendo en cuenta que lo que se reducen son las diferentes especies superficiales, la reacción de reducción, en el caso del fosfato de hierro, es la siguiente:



La técnica "TPR" tiene numerosas aplicaciones para gran parte de los catalizadores conocidos, entre las que podemos destacar:

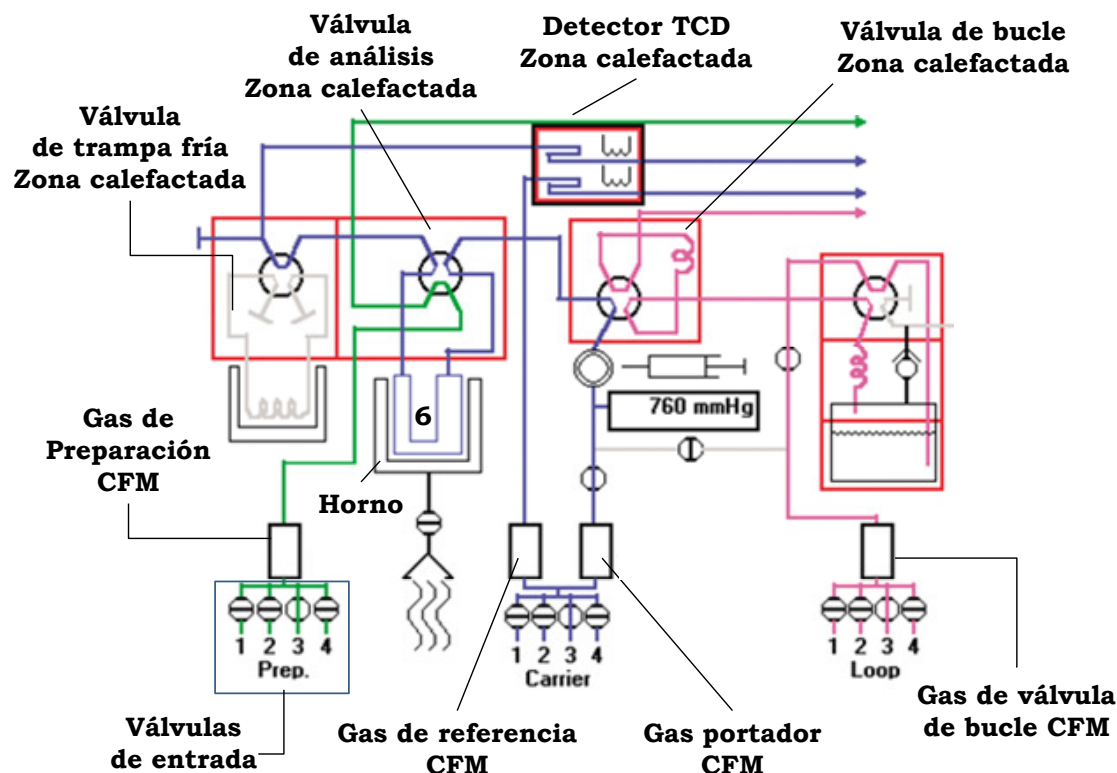
- a) Interacción óxido-soporte. Una de las principales conclusiones a las que se ha llegado con esta técnica es que los picos de reducción a temperaturas más altas se corresponden con sistemas que presentan propiedades redox peores.



- b) Estequiometría del precursor. Durante el proceso de impregnación, hay procesos, tales como el secado y la calcinación, que pueden afectar al estado de oxidación del óxido. Al tener que utilizar especies generalmente oxidadas, la técnica “TPR” nos permite determinar el estado de oxidación del metal, y, en combinación con la termogravimetría, se podrían tener conocimientos acerca de la estequiometría del precursor.
- c) Formación de núcleos bimetalicos. Para la detección de núcleos compuestos por varios metales se suele recurrir a la comparación del catalizador bimetalico con los catalizadores monometalicos. La aparición de nuevos picos indicaría la formación de nuevos núcleos bimetalicos.
- d) Otros aspectos, tales como influencia de tratamientos térmicos, formación de entidades no estequiométricas, etc.

### VI.3.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Los registros “TPR” de los sistemas basados en Al-Fe-P-O se han llevado a cabo en un aparato Micomeritics TPD/TPR AutoChem II 2920 equipado con un detector de conductividad térmica. La cantidad de sólido empleada en los análisis ha sido de 50mg aproximadamente, que se introduce en un portamuestras constituido por un tubo de cuarzo en forma de U. La temperatura de la muestra se mide mediante un termopar tipo K introducido en el lecho del catalizador. En la Figura VI.3.2.1 se muestra un esquema del dispositivo empleado.



**Figura VI.3.2.1.** Esquema del dispositivo experimental usado para llevar a cabo los perfiles “TPR”. (1. gas portador; 2. gas de valoración; 3. gas de preparación; 4. control de flujo; 5. bucle de inyección; 6. portamuestras; 7. horno; 8. trampa fría; 9. Detector “TCD”).

Previa a la reducción se efectúa un pretratamiento, para eliminar el agua fisisorbida, consistente en someter a la muestra, bajo un flujo de nitrógeno, a calefacción a velocidad de  $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$  desde temperatura ambiente hasta  $150^{\circ}\text{C}$ ; mantenerla a esta temperatura durante una hora y, posteriormente, enfriarla bajo flujo de argón hasta temperatura ambiente. Una vez alcanzada esta temperatura, el experimento “TPR” en sí se lleva a cabo sustituyendo el flujo de argón por una mezcla de hidrógeno en argón al 10% molar con un caudal de  $50 \text{ mL min}^{-1}$ . Una

vez estabilizada la señal del detector, el catalizador fue sometido a un aumento lineal de la temperatura de 10°C min<sup>-1</sup> desde temperatura ambiente hasta 800°C, momento en el cual comienza el registro simultaneo del tiempo, la temperatura y la señal del detector. Una trampa fría constituida por una mezcla de nitrógeno líquido e isopropanol, colocada a la salida del portamuestras, retiene productos secundarios de reducción (generalmente agua) impidiendo que lleguen al detector y por lo tanto evitando que den lugar a interferencias.

Los parámetros experimentales, tales como la velocidad de calentamiento, velocidad de flujo de gas reductor, peso de la muestra y concentración de gas reductor, pueden afectar a la sensibilidad de la técnica. La elección de nuestros parámetros experimentales está de acuerdo con el criterio descrito por *Malet y Caballero*[27], en el que:

$$P = \beta S_0 / (F C_0) \ll -253^\circ\text{C}$$

siendo:  $\beta$ , velocidad de calentamiento;  
 $S_0$ , cantidad inicial molar de agente reducible;  
 $F$ , velocidad de flujo de agente reductor;  
 $C_0$ , concentración molar de agente reductor.

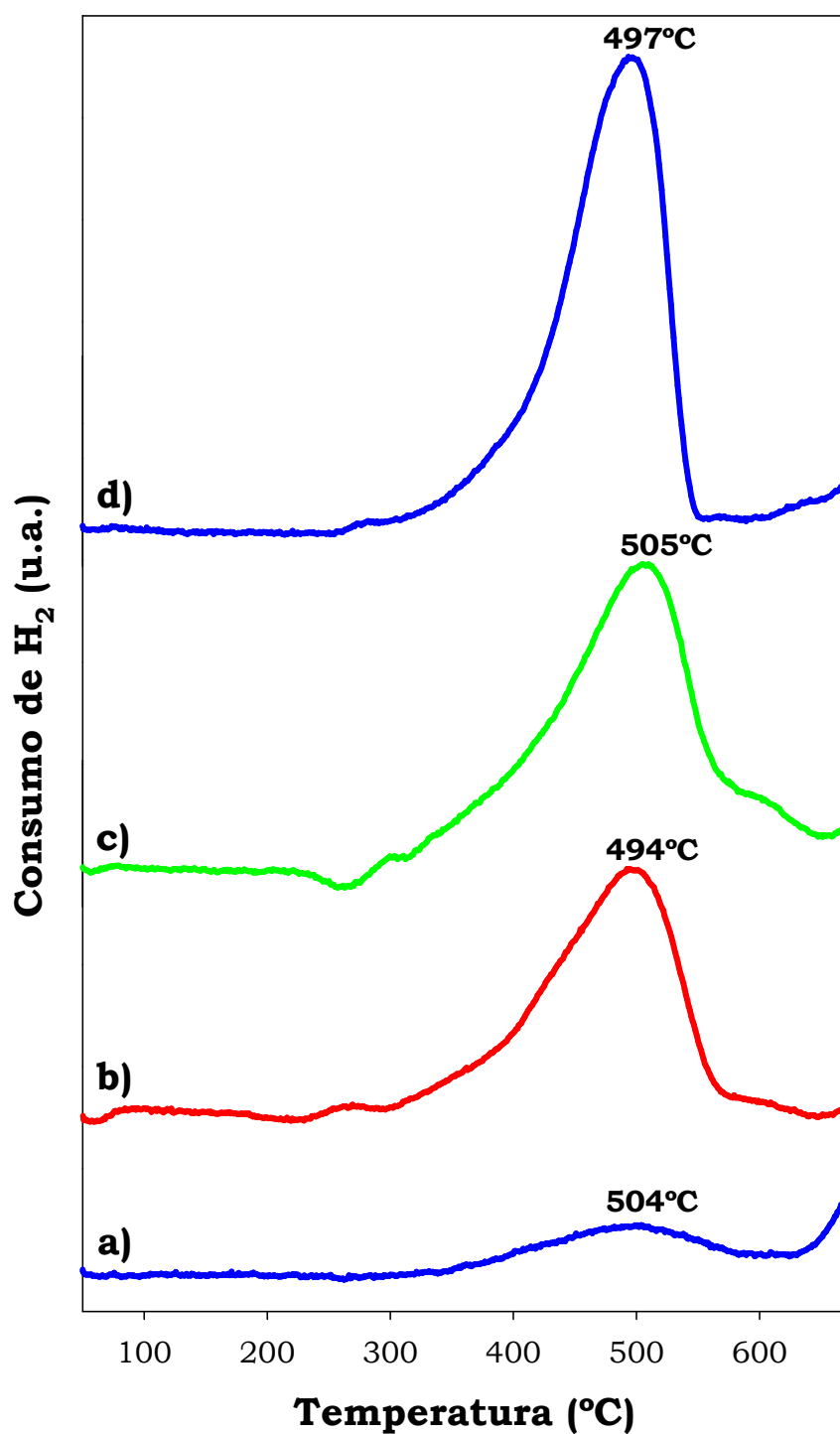
Para nuestras condiciones  $P \ll -272^\circ\text{C}$ , lo que indica que los parámetros escogidos son apropiados. Debido a la idoneidad de estos parámetros la velocidad de reacción observada en el proceso de reducción no tiene interferencias de la transferencia de masa intraparticular de los reactantes.

El análisis cuantitativo se ha llevado a cabo en base a una recta de calibrado, la cual ha sido obtenida inyectando diferentes cantidades de la mezcla de gas reductor (10%H<sub>2</sub>/Ar).

### **VI.3.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN**

En la Figura VI.3.3.1 se muestran los perfiles TPR-H<sub>2</sub> obtenidos para los distintos catalizadores de mayor contenido en hierro, así como las temperaturas máximas de cada pico o curva de reducción.

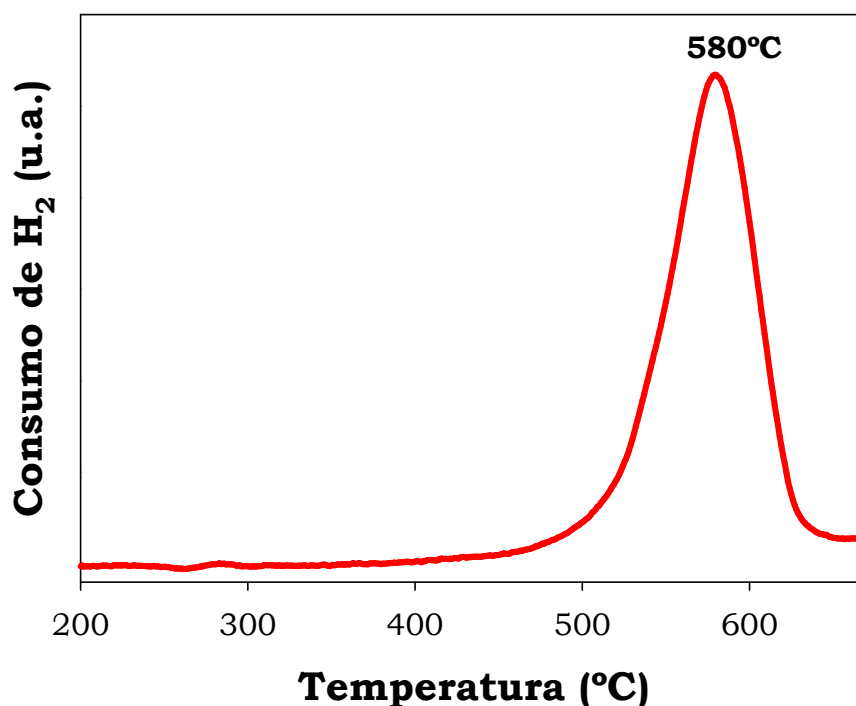
Hay que indicar que para los sistemas de menor contenido en hierro, tanto coprecipitados como soportados, no se han podido obtener perfiles TPR-H<sub>2</sub>, ya que, como el contenido en hierro en estos sólidos es tan bajo, no se detectó hidrógeno. Por consiguiente, no se ha podido comprobar si la presencia de Al en los catalizadores con menores contenidos en hierro, favorece las propiedades redox de los mismos. Aunque, como se comentó en el Capítulo III (pág. 153), los resultados obtenidos en los análisis XPS de los sistemas de menor contenido en hierro, podrían ser interpretados como una tendencia de estos sólidos a ser reducidos con facilidad, y esta tendencia sería mayor en el sistema AlFePO(0,02)450.



**Figura VI.3.3.1.** Perfiles TPR- $H_2$  de los catalizadores coprecipitados de mayor contenido en hierro: a)  $\text{AlFePO}(0,1)650$ , b)  $\text{AlFePO}(1)450$ , c)  $\text{AlFePO}(1)650$  y d)  $\text{FePO}450$ .

Como puede observarse en la Figura VI.3.3.1, cada uno de los sistemas estudiados, mostró un pico de reducción asimétrico comprendido entre 200-600°C, cuya intensidad, lógicamente, aumenta con la cantidad de especies reducibles (contenido en hierro), sin embargo, se observa que a pesar de los diferentes contenidos en hierro, no se advierte una gran diferencia en la posición del pico máximo de temperatura de cada uno de los catalizadores, siendo ésta solo de 11°C entre el pico que aparece a menor (AlFePO(1)450)y mayor (AlFePO(1)650) temperatura, respectivamente. En este sentido, Wang y col. [28] indican que la posición del pico no puede ser desplazada significativamente solo mediante la variación de la cantidad de especies reducibles, sino que son las diferentes estructuras y entornos de las especies de hierro las que exhiben diferentes propiedades redox. Además, teniendo en cuenta el, ampliamente documentado, efecto favorecedor de la reducción de las especies de hierro debido a la interacción o presencia de especies de aluminio en los catalizadores [29,30], cabría esperar que los sistemas mixtos de menor contenido en hierro fuesen los que presentaran menores valores de temperatura de reducción máxima. Por tanto, la secuencia de temperatura máxima de reducción que cabría esperar en base a esto, sería: AlFePO(0,1)650 < AlFePO(1) < FePO450, sin embargo, la secuencia que se observa es AlFePO(1)450 < FePO450 < AlFePO(0,1)650 < AlFePO(1)650, es decir, los sistemas que aparentemente se reducen con mayor dificultad son los sistemas mixtos calcinados a 650°C, por lo que cabe suponer que la temperatura de calcinación de los catalizadores también afecta a la temperatura de reducción de los mismos. Así, Chen y col. [31], indican que la temperatura de calcinación podría provocar un aumento en la temperatura de reducción necesaria para asegurar la reducción completa de las especies metálicas presentes en los catalizadores, cuando estos son calcinados a altas

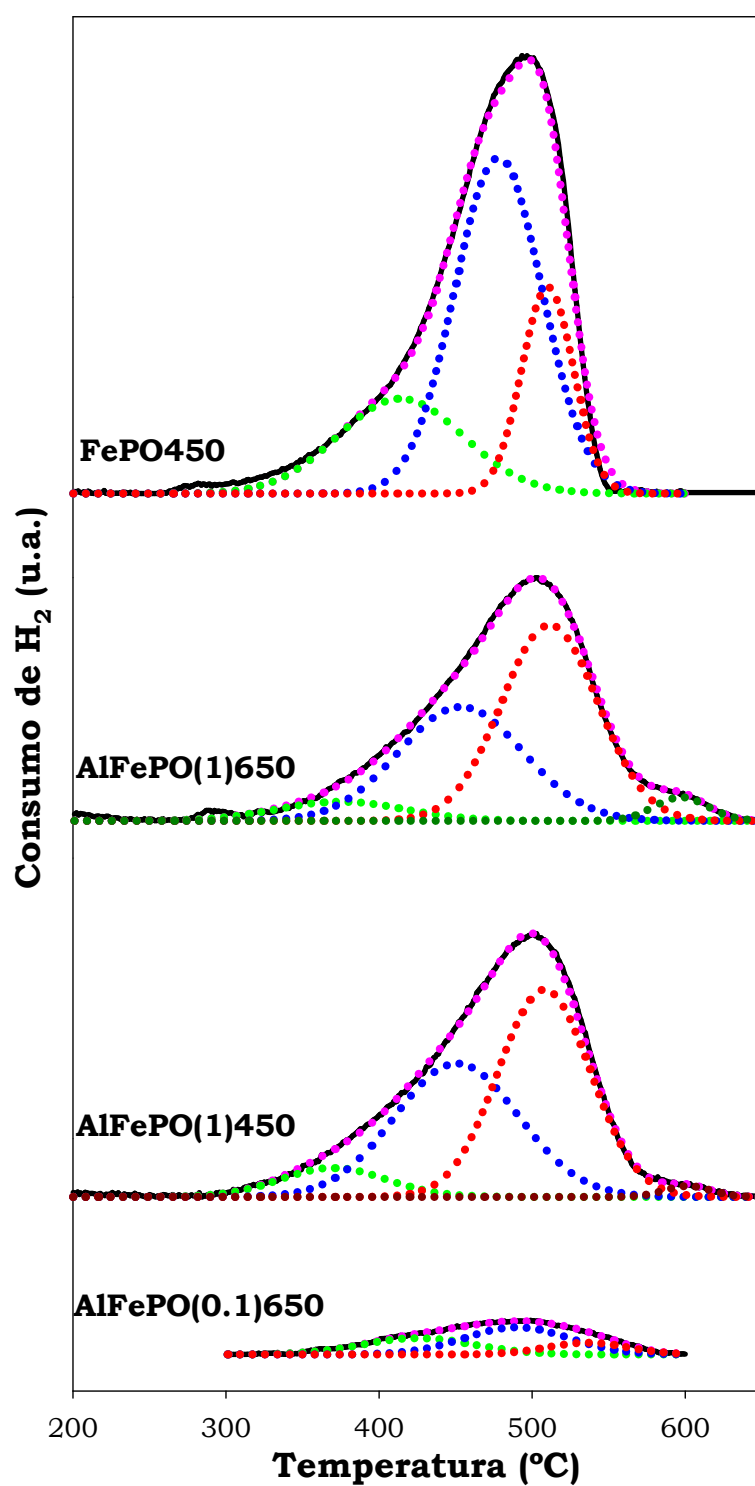
temperaturas, tales como 500°C y 600°C. Además, otros autores, [28,32,33] señalan que las altas temperaturas de calcinación provocan la aparición de fases de  $FePO_4$  cristalinas, tipo tridimitay/o cuarcita, cuya reducción se produce a temperaturas entorno a los 600°C o superiores. Así pues, con la intención de comprobar si la temperatura de calcinación produce un aumento en la temperatura de reducción máxima, se ha llevado a cabo el análisis TPR- $H_2$  del fosfato de hierrocoprecipitado calcinado a 650°C ( $FePO_{650}$ ), cuyo perfil se representa en la Figura V.I.3.3.2, observándose que, efectivamente, se obtiene una mayor temperatura de reducción para este fosfato, 83°C superior a la del fosfato calcinado a 450°C  $FePO_{450}$ . Este hecho, unido al difractograma de rayos X del  $FePO_{650}$ , que es totalmente cristalino (Capítulo V, Figura V.2.3.3, pág. 228), parece confirmar el efecto que sobre la temperatura de reducción máxima tiene la temperatura de calcinación de los catalizadores.



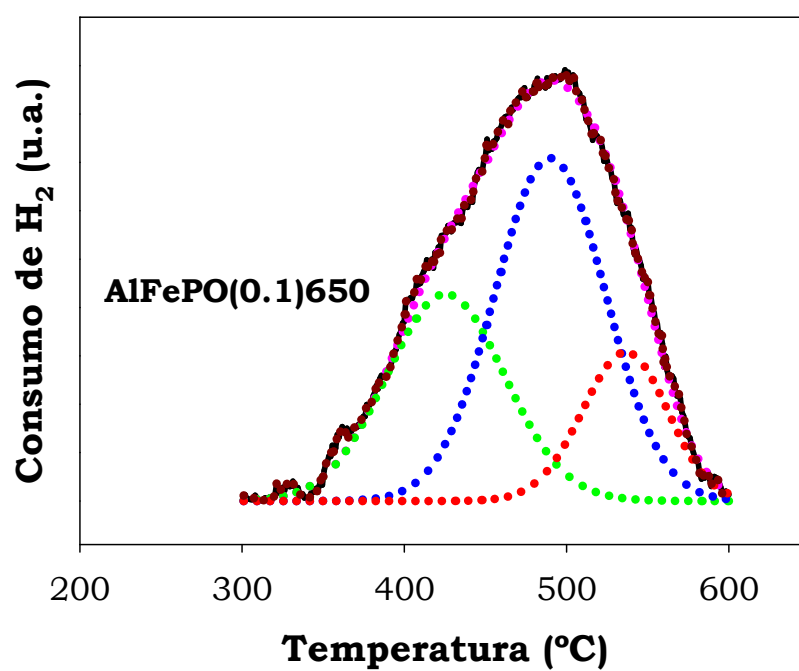
**Figura VI.3.3.2.** Perfil TPR-H<sub>2</sub> del fosfato de hierro FePO<sub>6</sub>50.

Por otra parte, en cuanto a la relación o influencia que la presencia de aluminio tiene en la formación de especies ferrosas, hay que decir que autores como R. Lin y col. [34], indican que el incremento en el contenido en hierro, puede, por un lado, aumentar la cantidad de centros activos, pero por otro, también puede debilitar las habilidades redox de los catalizadores, observándose como la temperatura máxima de reducción de un pico se desplaza gradualmente hacia valores superiores de temperatura, cuando el contenido en hierro del catalizador aumenta, indicando el deterioro o disminución de las propiedades redox de los sistemas catalíticos. No obstante, para analizar con más detalle la capacidad redox de los sistemas estudiados, se realizó la deconvolución de los perfiles TPR-H<sub>2</sub>, la cual aparece representada en las Figuras VI.3.3.3 y VI.3.3.4, y los datos correspondientes a dicha deconvolución, así como los valores de temperatura máxima de los picos, el consumo de hidrógeno (por m<sup>2</sup> y por gramo de catalizador), la relación molar entre el hidrógeno consumido y el hierro, el estado de oxidación del mismo después de la reducción y los valores de temperatura y consumo de hidrógeno para cada uno de los picos deconvolucionables, aparecen representados en la Tabla VI.3.3.1.





**Figura VI.3.3.3.** Perfiles “TPR” deconvolucionados de los sistemas coprecipitados estudiados.



**Figura VI.3.3.4.** Perfil “TPR” deconvolucionado del sistema  $AlFePO(0,1)650$ , ampliado.

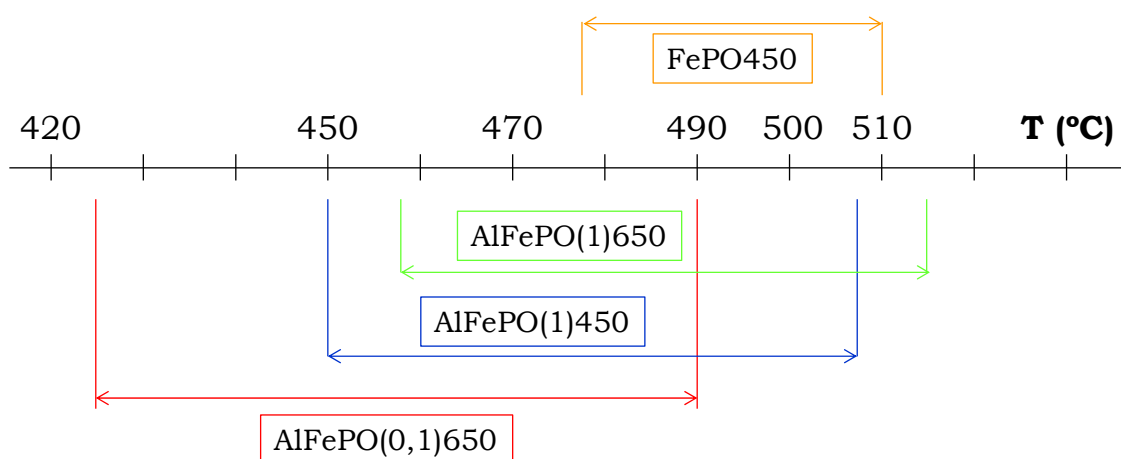
**Tabla VI.3.3.1.** Temperatura máxima del pico del perfil “TPR”, consumo de hidrógeno, relación molar  $H_2/Fe$ , estado de oxidación final estimado del hierro, temperatura y consumo de hidrógeno para cada uno de los picos deconvolucionables, para los sistemas  $AlFePO(0,1)650$ ,  $AlFePO(1)450$ ,  $AlFePO(1)650$  y  $FePO450$ .

Sistema	$T_M$ (°C)	$H_{2(M)}$ (a)	$H_{2(M)}$ (b)	$[H_{2(M)}/Fe]$ (c)	e.o.	$T_i$ (°C)	$H_{2(M)}$ (d)
$AlFePO(0,1)650$	504	111,7	0,81	0,167	2,66	426 (32,61%) <sup>d</sup>	0,26
						490 (50,44%)	0,41
						536 (16,95)	0,14
$AlFePO(1)450$	494	668,9	6,90	0,195	2,61	370 (7,80%)	0,54
						451 (42,08%)	2,90
						508 (48,85%)	3,37
$AlFePO(1)650$	505	714,8	8,41	0,216	2,57	602 (1,27%)	0,09
						378 (8,67%)	0,73
						458 (40,06%)	3,37
$FePO450$	497	902,4	16,11	0,161	2,68	514 (46,61%)	3,92
						597(4,66%)	0,39
						414 (22,9%)	3,69
						478 (56,57%)	9,11
						510 (20,53%)	3,31

(a) $\mu\text{mol g}^{-1}$ ; (b) $\mu\text{mol m}^{-2}$ ; (c)mol/mol:En estos cálculos se ha supuesto que todo el hierro inicial está como  $Fe^{3+}$ ; (d)Porcentaje de cada pico deconvolucionable respecto del total.e.o.= estado de oxidación del hierro después de la reducción, calculado a partir de la reacción de reducción del fosfato de hierro (página 413) y teniendo en cuenta el consumo de hidrógeno.

Según estos datos, se observa que, parcialmente, hay más porcentaje de reducción a temperaturas más bajas en los sistemas mixtos que en el fosfato de hierro. Así pues, obtenemos que el 83% de

las especies reducibles del AlFePO(0,1)650 se reducen entre 426-490°C, el 91% de las especies reducibles del AlFePO(1)450 lo hacen entre 450-508°C, el 87% de las especies reducibles en el AlFePO(1)650 se reducen entre 458-514°C, y el 77% en el FePO450 se reducen entre 478-510°C, luego, parece ser que, a pesar de los valores de temperatura máxima de reducción, el sistema que mejor se reduce es el AlFePO(0,1)650, seguido de AlFePO(1)450, después el sistema AlFePO(1)650 y por último el sistema FePO450, tal como se muestra en el esquema de la Figura VI.3.3.5. Lo que parece indicar que el aluminio realmente ejerce una función favorecedora de la aparición de las especies ferrosas.



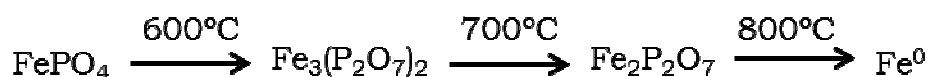
**Figura VI.3.3.5.-** Rango de Temperatura en el que se produce la reducción del mayor porcentaje de las especies reducibles presentes en los sistemas catalíticos estudiados por TPR-H<sub>2</sub>.

Un análisis más detallado de los perfiles de los sistemas representados indica la presencia de pequeños picos u hombros, a temperaturas de reducción en torno a 600°C, para los sistemas mixtos de mayor contenido en hierro AlFePO(1)450 y AlFePO(1)650, que suponen un consumo de hidrógeno inferior al 5% respecto al consumo

total, tal y como se muestra en la Tabla VI.3.3.1. Estos picos podrían ser asignados a especies de fosfato de hierro en fase cristalina tipo tridimita o cuarzo, en concordancia con los resultados obtenidos por DRX. Además, en estos dos mismos sistemas, también se observan picos de deconvolución a muy baja temperatura, en torno a 370°C, que no superan el 9% que pueden corresponder a pequeños clustersoligoméricos  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ , en concordancia con los resultados obtenidos por UV Visible, y que se trata de especies más fácilmente reducibles, las cuales pueden corresponder al paso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ , según la reacción  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , que ocurre entre 200-400°C, según las condiciones de realización del análisis TPR-H<sub>2</sub> [35-38]. Además, en el Capítulo III, (TablaIII.3.3.3, pág. 115) se indicó que los cuatro sistemas presentan un exceso de hierro superficial, lo cual puede favorecer la formación de estas especies o clustersoligoméricos superficiales.

Por otra parte, todos los sistemas presentan un pico principal asimétrico, mayoritario, centrado en un rango de temperatura de 494-505°C, el cual se puede deconvolucionar en cuatro componentes (dos de las cuales se han asignado anteriormente a especies oligoméricas que se reducen a menor temperatura, y el otro pico, asociado a fases cristalinas, que se reducen a mayores temperaturas, en los sistemas  $\text{AlFePO}(1)$ ) o tres picos, lo que sugiere que las especies reducibles de  $\text{Fe}^{3+}$  se encuentran en distintos entornos (octaédricos y tetraédricos, más o menos distorsionados), como se discutió en los resultados de los análisis de espectroscopia Raman, UV-visible y espectroscopia Mössbauer. Así la cuantificación y los estados de oxidación del hierro después de la reducción de cada sistema, calculados a partir de la reacción de reducción del fosfato de hierro (página 413) y teniendo en cuenta el consumo de hidrógeno, sugieren que el pico principal

corresponde a casi la completa reducción de FePO<sub>4</sub> a Fe<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, que según diversos autores [28,32,33,34,39], suele aparecer a una temperatura que oscila entre 380-540°C, que coincide con los resultados obtenidos. Por tanto, las dos o tres bandas de deconvolución corresponderán a diferentes estructuras, localizaciones o entornos de especies de Fe<sup>3+</sup>, que exhiben diferentes propiedades redox. Otros autores [32], sugieren que se puede establecer un patrón de reducción en los sistemas basados en FePO<sub>4</sub>, en función de la relación P/Fe, de tal manera que si esta es P/Fe=1 (como en el sistema FePO<sub>4</sub>50, que presenta una relación P/Fe=0,98), se obtiene un solo pico asimétrico con un máximo en torno a 700°C correspondiente al paso FePO<sub>4</sub> → Fe<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Y para relaciones P/Fe>1 (como en los sistemas AlFePO(0,1)650 P/Fe=8,65, AlFePO(1)450 P/Fe=1,42 y AlFePO(1)650 P/Fe=1,43), se obtiene un perfil TPR-H<sub>2</sub> con tres picos, correspondientes a las siguientes etapas de reducción:



En cualquier caso, en los análisis TPR-H<sub>2</sub> realizados en la presente memoria solo se observó un pico principal, en el rango de temperatura comprendido entre 250-650°C, tal como aparece descrito en la bibliografía, por lo que suponemos que el paso FePO<sub>4</sub> → Fe<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, es el que explica el proceso de reducción que tiene lugar en los sistemas estudiados.

#### **VI.4.- Bibliografía Capítulo VI: Propiedades Acido-Base y Redox**

- [1] J. L. Lemaitre, “*Characterization of Heterogeneous catalysts*”, F. Delannay(Ed.), Marcel Dekker, New York, 1984.
- [2] M. Fadoni, L. Lucarelli, “Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 120, A. Dabrowski, 1998.
- [3] Bartholomew, C.H., Pannel, R.B., *Journal of Catalysis*, 65, 390-401 (1980).
- [4] Tanabe, K., Misono, M., Ono, Y., Hattori, H., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 51, 5–25 (1989).
- [5] Suprun, W., Lutecki, M., Gläser, S., Papp, H., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 342, 91-100(2011).

- [6] Cvetanovic, J, Amenomiya, Y., *Cat. Rev-Sci. Eng.*, 6, 21 (1972).
- [7] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, *Appl. Catal. A*, 96, 175 (1993).
- [8] J.M. Campelo, A. Garcia, J.F. Herencia, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, *J. Catal*, 151, 307 (1995).
- [9] A. Pineda, A. M. Malu, J.M. Campelo, R. Luque, A.A. Romero, J.C. Serrano-Ruiz, *Catal. Today*, 187, 65 (2012).
- [10] P. Tian, Z. Liu, Z. Wu, L. Xu, Y. He, *Catal. Today*, 93, 735 (2004).
- [11] D. E. Petrakis, M. J. Hudson, P. J. Pomonis, A. T. Sdoukos, T.V. Bakas, *J. Mater. Chem.*, 5(11), 1975 (1995).
- [12] Itoh, H., Tada, A., Hattori, H., y Tanabe, K., *J. Catal.*, 115, 244 (1989).
- [13] H. Hentit, K. Bachari, M.S. Oualu, M. Womes, B. Benaichouba, J.C. Jumas, *J. Mol.Catal. A: Chem.*, 275, 158-166 (2007).
- [14] T. Paryjczak, "Gas-Chromatography in Adsorption and Catalysis", Wiley, Nueva York, 1986.
- [15] R. P. Eischens y W. A. Pliskin, *Adv. Catal.*, 24, 343 (1975).
- [16] L. H. Little, "Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species", Academic Press, Nueva York, 1966.
- [17] M. L. Hair, "Infrared spectroscopy in Surface Chemistry", Marcel Dekker, Nueva York, 1967.
- [18] J. W. Ward, "Zeolite Chemistry and Catalysis", Ed. J. A. Rabo, Washington, 118, (1976).



- [19] F.M. Butista, B. Delmon, *Appl. Catal. A: Gen.*, 130, 47 (1995).
- [20] M. Schwidder, M. Santhosh Kumar, U. Bentrup, J. Pérez-Ramírez, A. Brückner, W. Grünert, *Microporous Mesoporous Mater.*, 111, 124 (2008).
- [21] M. Karthik, A. Vinu, A.K. Tripathi, N.M. Gupta, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Microporous Mesoporous Mater.*, 70, 15 (2004).
- [22] S. Udayakumar, S. Ajaikumar, A. Pandurangan, *Appl. Catal. A: Gen.*, 307, 245 (2006).
- [23] J.M. Campelo, M.S. Climent, J.M. Marinas, A.A. Romero, J.A. Navio, M. Macias, *J. Mater. Chem.*, 5(11), 2019 (1995).
- [24] R. Luque, J.M. Campelo, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, *Microporous Mesoporous Mater.*, 84, 11 (2005).
- [25] Jesús Luque Nuño, Tesis Doctoral, Univ. de Córdoba, 2007.
- [26] S.D. Robertson, B.D. McNicol, J.M. Debaas, S.C. Kloet y M. Webb, *J. Catal.*, 114, 217 (1988).
- [27] P. Malet y A. Caballero, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 84, 2369 (1988).
- [28] X. Wang, Y. Wang, Q. Tang, Q. Guo, Q. Zhang, H. Wan, *J. Catal.*, 217, 457 (2003).
- [29] “Direc oxidation of Benzene to Phenol: Investigation of the active iron species in [Fe,Al]MFI catalysts by 57Fe Mössbauer spectroscopy”. Chapter 5. Jerome B. Taboda & IOP Press. Delft University Press, 2006.
- [30] E. Hensen, Q. Zhu, Pang-Hung Liu, Kuei-Jung Chao, Rutger van Santen, *J. Catal.*, 226, 466 (2004).

- [31] Chen, L., Lu, Y., Hong, Q., Lin, J., Dautzenberg, F.M., *Appl. Catal. A*, 292, 295 (2005).
- [32] P. Nagaraju, Ch. Srilakshmi, N. Pasha, N. Lingaiah, I. Suryanarayana, P.S. SaiPrasad, *Appl. Catal. A: Gen.*, 334, 10 (2008).
- [33] Y. Wang, X. Wang, Z. Su, Q. Guo, Q. Tang, Q. Zhang, H. Wan, *Catal. Today*, 93, 155 (2004).
- [34] R. Lin, Y. Ding, L. Gong, W. Dong, W. Chen, Y. Lu, *Catal. Today*, 164, 34 (2011).
- [35] J. Zielinski, I. Zglinicka, L. Znak, Z. Kaszkur, *Appl. Catal A: Gen.*, 381, 191 (2010).
- [36] W.K. Jozwiak, E. Kaczmarek, T.P. Maniecki, W. Ignaczack, W. Maniukiewicz, *Appl. Catal. A: Gen.*, 326, 17 (2007).
- [37] F. G.E. Nogueira, J.H. Lopes, A. C. Silva, R.M. Lago, J.D. Fabris, L.C.A. Oliveira, *Appl. Clay Sci.*, 51, 385 (2011).
- [38] E-Y. Tang, S. Zhang, C. Wang, D. Liang, L. Lin, *J. Catal.*, 106, 440 (1987).
- [39] Q. Yuan, Q. Zhang, Y. Wang, *J. Catal.*, 233, 221 (2005).



# Capítulo VII

## *Reacción de oxidación selectiva de benceno*

---





## **VII.1.INTRODUCCIÓN**

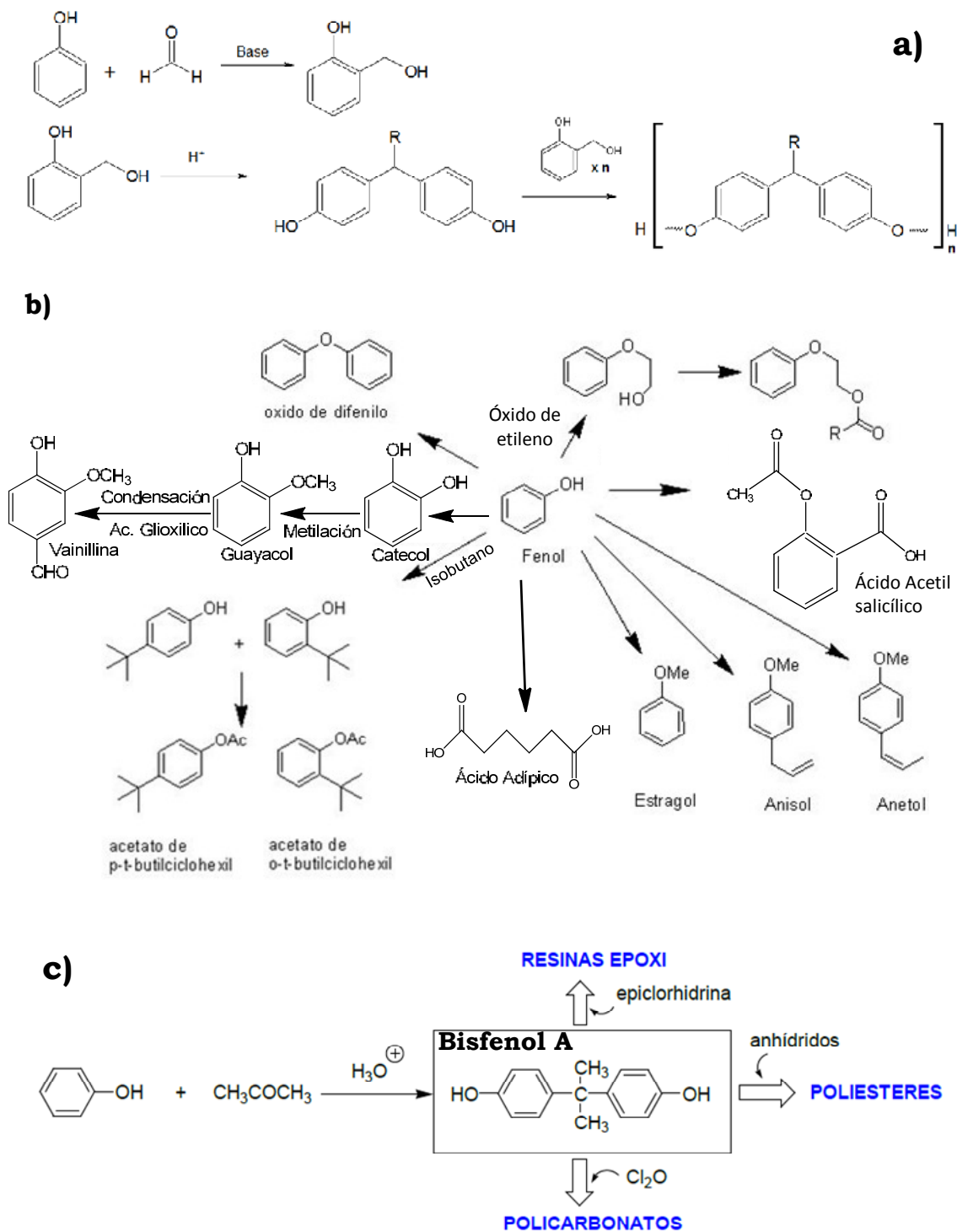
El fenol es un alcohol derivado del benceno. Se trata de un sólido cristalino de color blanco-incoloro a temperatura ambiente. Se presenta en la naturaleza en la madera, en las hojas de pino y en el alquitrán de hulla. En síntesis química, se obtiene a partir del ácido bencenosulfónico (formado por la reacción entre el benceno y el ácido sulfúrico), entre otros métodos.

Se trata de un reactivo muy importante industrialmente. Se utiliza en la síntesis de muchos fármacos, colorantes, insecticidas y hormonas vegetales. Aunque su principal aplicación es en el campo de los polímeros, fundamentalmente en la fabricación de resinas fenólicas, por combinación con formaldehído: resinas de fenol-formaldehído, usadas, entre otras muchas aplicaciones, para la fabricación de las placas base de los circuitos impresos de instrumentos y aparatos

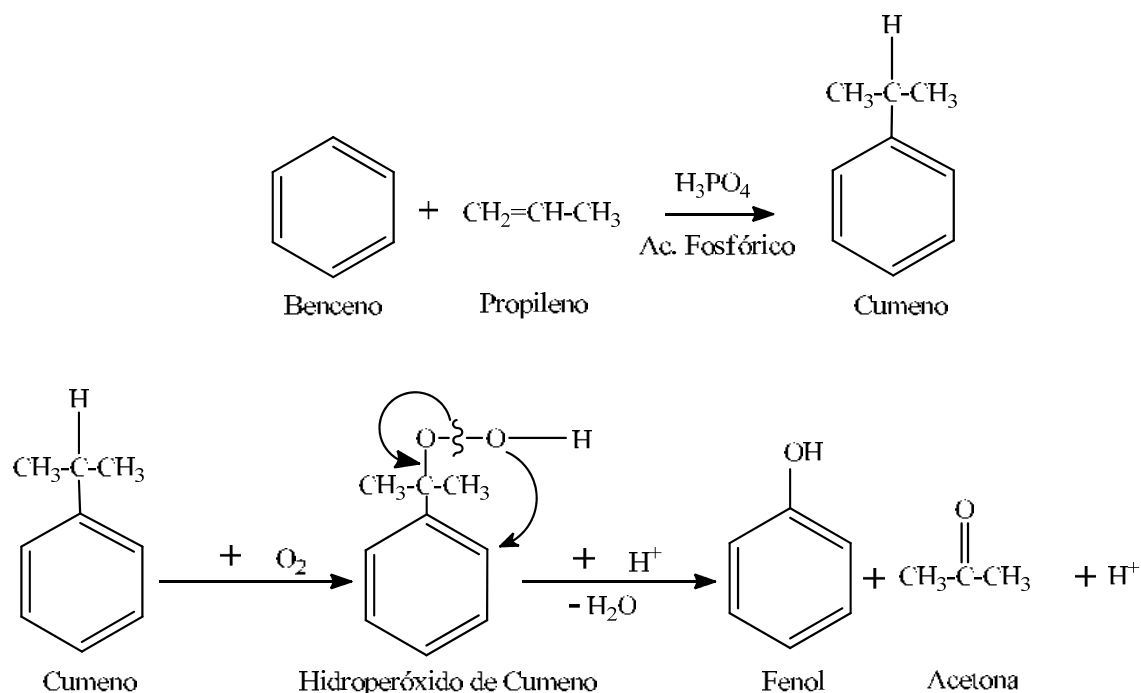
electrónicos. Además de las resinas fenólicas, el fenol es un compuesto intermedio en la síntesis de otros polímeros. Así pues, se usa también en la producción de bisfenol A, alquilfenoles, caprolactama(para la fabricación del nylon) y anilina. Otros usos, incluyen la utilización de fenol como desinfectante, como antiséptico y en medicamentos, tales como enjuagues bucales y pastillas para el dolor de garganta [1]. También se utiliza el fenol, en la fabricación de alquilfenoles para aditivos de aceites lubricantes; adhesivos industriales; curtientes inorgánicos y anilina; fabricación de nonilfenol(detergentes, pesticidas); aditivos conservadores en cosméticos. Uno de los campos industriales, en los que los compuestos de alto valor añadido obtenidos a partir de fenol está en auge, es en la industria alimentaria, donde el uso de aditivos alimentarios es uno de los vectores más importantes de la investigación en este sector, (saborizantes, colorantes y aromatizantes, tales como la curcumina, naringina, vainillina, eugenol, etc). También se utiliza en la fabricación de nylon y otras fibras sintéticas, así como en productos antimoho. Así pues, el fenol es un intermedio importante para la síntesis de productos petroquímicos, agroquímicos y plásticos.

Algunos de estos procesos industriales se esquematizan en la Figura VII.1.1. Por otra parte, la producción mundial de fenol es aproximadamente de 11 millones de toneladas anuales [2]. El promedio anual del crecimiento en la producción mundial de fenol, fue de 1995 a 2000 y de 2001 a 2006 del 4,2% y el 3%, respectivamente, [3]. Y desde 2006 hasta 2010, ha crecido a una tasa constante del 4,5%. Tradicionalmente, la producción mundial de fenol en la industria, se lleva a cabo, en más de un 90% [4], a través de un proceso, vía cumeno (isopropilbenceno), en tres etapas, como se muestra en la Figura VII.1.2.





**Figura VII.1.1.-** Esquemas de procesos de síntesis a partir de fenol de a) Resinas Fenólicas, b) Compuestos de alto valor añadido, c) Bisfenol A y polímeros derivados.



**Figura VII.1.2.-** Esquema del proceso industrial Hock para la obtención de fenol a partir de benceno y propileno.

Este proceso a partir de benceno, viacumeno, implica tres etapas [1]:

- La alquilación de benceno con propileno en fase vapor para formarcumeno, catalizada sobre un catalizador ácido, ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Antes de 1990, el cumeno, era producido por la reacción de benceno con propileno en fase gaseosa. Sin embargo, hoy en día el proceso de alquilación es catalizado usando como catalizadores zeolitas y la reacción se lleva a cabo en fase líquida [2].

- La oxidación de cumeno a hidroperóxido de cumeno (mediante una etapa no catalítica a través de radicales libres, con aire), utilizando oxígeno molecular.

- La escisión del hidroperóxido de cumeno a fenol y acetona, mediante una catálisis ácida homogénea, usando un ácido inorgánico como el sulfúrico.

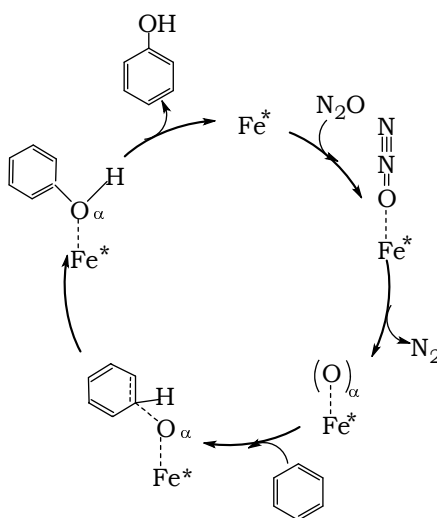
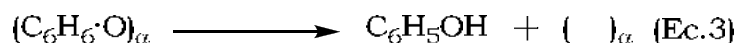
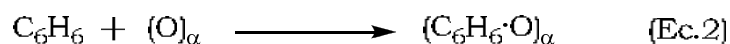
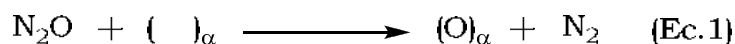
Este proceso de obtención de fenol viacumeno en tres etapas, conlleva varios inconvenientes. En primer lugar, resulta difícil la consecución de altos rendimientos de fenol en relación con el benceno consumido. También, requiere un alto consumo de energía, lo que supone una elevada inversión de capital, como corresponde a los procesos químicos industriales de naturaleza multietapa [5]. Además este proceso de obtención de cumeno tiene una serie de desventajas inherentes, tales como los altos costes de inversión debidos a la complejidad del proceso y al uso de un reactivo relativamente caro como es el propileno. Desde una perspectiva de seguridad de los procesos, la formación de intermediarios peligrosos, como el hidroperóxido de cumeno que es explosivo, supone también un inconveniente. Mientras que la formación de propanona (acetona) como subproducto, en una estequiometría 1: 1 (0,62 toneladas acetona/tonelada fenol), es también una debilidad del proceso, ya que la tasa de crecimiento de demanda anual de fenol, no se ha visto acompañada por un aumento similar de la demanda de acetona. Existe por tanto, la preocupación de que el suministro de acetona pueda superar a la demanda. Si la demanda de acetona del mercado es menor que la de fenol, entonces la rentabilidad del proceso de obtención de fenol viacumeno es cuestionable. Por lo tanto, la economía del proceso, depende en gran medida, de la comerciabilidad de la acetona como subproducto [6]. Además, hay que tener presente los inconvenientes ambientales de dicho proceso, al ser un proceso en varias etapas, y en una de ellas implica el uso de un ácido inorgánico.

Por consiguiente, alternativas al proceso a través de cumeno, tales como procesos de oxidación en un solo paso, usando reactivos no tóxicos y fácilmente disponibles, tales como oxígeno y agua, peróxido de hidrógeno o la hidroxilación directa de benceno a fenol en fase gaseosa usando óxido nítrico como oxidante, son buenas alternativas y suponen investigaciones de interés, aunque esta reacción es una de las más difíciles en el campo de la síntesis orgánica por una serie de razones, una de las cuales es el hecho de que el fenol es mucho más reactivo ante la oxidación que el benceno lo que favorece la aparición de reacciones de formación de productos de polimerización indeseables que decrecen la selectividad a fenol [7].

Así pues, la oxidación directa de benceno a fenol supone un beneficio económico y ambiental muy significativo comparado con el ampliamente utilizado proceso a través de cumeno [8], y también minimiza la formación de subproductos, mejorando esa desventaja del proceso convencional en tres etapas, así la oxidación de benceno en un solo paso es más deseable para la producción de fenol sin subproductos [9]. Por tanto, la reacción ha sido ampliamente investigada, tanto en fase líquida como gaseosa, usando diferentes agentes oxidantes y catalizadores homogéneos y heterogéneos, con diferentes métodos de preparación, para incrementar la selectividad y minimizar la desactivación de los catalizadores. Así, en fase líquida, los mejores resultados han sido obtenidos usando peróxido de hidrógeno con catalizadores tanto homogéneos como heterogéneos basados en metales de transición [9-14], pero la reacción en presencia de oxígeno molecular con un agente reductor como el ácido ascórbico, también ha sido ampliamente investigada [15,16]. Desde el punto de vista ambiental, la reacción en fase gaseosa es más ventajosa que en fase líquida, aunque cuando se usa  $O_2$  como oxidante se obtienen valores de conversión

bajos (<5%) y una severa desactivación de los catalizadores, como la indicada en catalizadores a base de cobre soportado sobre zeolitas ZSM-5 [17,18]. Con mezclas  $H_2/O_2$ , los valores de conversión se incrementan ligeramente y no se observa desactivación de los catalizadores empleando reactores de lecho fijo y flujo continuo [19]. Sin embargo, los mayores rendimientos a fenol se han obtenido utilizando  $N_2O$  como oxidante. Este óxido aporta  $N_2$  como coproducto, lo que lo hace ambientalmente aceptable, y un alto valor de oxígeno disponible (36,4%), solo superado por el  $H_2O_2$  (47%) [20]. Además, su uso como oxidante, permite su eliminación, lo cual es un valor añadido a esta reacción, pues este gas produce un fuerte efecto invernadero [21]. Una perspectiva general de la aplicación de  $N_2O$  en síntesis orgánica como oxidante, así como una nueva tecnología para la producción de  $N_2O$  de bajo coste basada en la oxidación de amoníaco sobre óxidos de manganeso-bismuto soportados sobre  $\alpha$ -alúmina ha sido dada por Parmon y col. [22]. Asimismo, una amplia investigación, fundamentalmente en reactores de lecho fijo convencionales, sobre la utilización de catalizadores basados en zeolitas tipo ZSM-5, con contenidos en hierro, para la oxidación selectiva de benceno a fenol en un solo paso usando  $N_2O$  como oxidante, ha sido llevada a cabo, especialmente por el grupo del Profesor Panov [22-31]. También se han investigado otras zeolitas que contienen Fe (Fe-Y, Fe-Mordenita, Fe-ferrierita, Fe-Betta, Fe-MCM-41 y MCM-Fe-22). Así, Solutia y el Instituto Boreskov de Catálisis y petroquímica (BIC) desarrollaron este nuevo proceso de forma conjunta [25]. Los mayores obstáculos están relacionados con la estabilidad del catalizador, la inhibición de reacciones secundarias y la disponibilidad de  $N_2O$  barato [25]. Los catalizadores zeolíticos Fe/ZSM-5 destacan por su alta actividad y estabilidad, obteniéndose altos valores de selectividad a fenol (>95%) [26]. Hoy en día, está generalmente aceptado que el hierro es necesario

para la reacción, y que las especies de hierro en posiciones externas a la estructura zeolítica son los centros activos. Sin embargo, la estructura y núcleos implicados en estos centros activos de hierro, sigue siendo desconocida, debido al hecho de que los métodos de preparación y pretratamiento de los catalizadores afectan mucho a la distribución de las especies de hierro. Panov y col. han informado de que la actividad depende del número de centros- $\alpha$ , los cuales se han asociado a la presencia de complejos dinucleares de hierro bivalente, localizados en el espacio de los microporos de la matriz de las zeolitas [22,25,27]. El hierro bivalente es oxidado por el  $N_2O$  al estado trivalente con la deposición del llamado oxígeno- $\alpha$  [28], según se muestra en la Figura VII.1.3, en cuyo esquema se incluyela deposición del oxígeno tras la descomposición del  $N_2O$  en los centros- $\alpha$  (Ec.1), su reacción con el benceno (Ec.2), y la desorción del producto de reacción, con la restitución del centro- $\alpha$  (Ec.3).



**Figura VII.1.3.-** Esquema de la hidroxilación del fenol propuesta por Panov y col. [28] sobre sitios oxígeno- $\alpha$ .

Además, también se ha indicado [29,30] la importancia de la presencia de aluminio para el buen comportamiento catalítico para esta reacción. Teniendo esto en cuenta, la investigación de la presente Memoria se centra en el estudio de sistemas basados en aluminio-hierro-fósforo (AlFePO), preparados mediante un método simple de gelificación con amoníaco, como catalizadores para la hidroxilación directa de benceno a fenol en fase gaseosa y usando el  $\text{N}_2\text{O}$  como oxidante.

Hasta donde sabemos, esta es la primera vez que fosfatos de hierro preparados usando este sencillo y económico método, han sido utilizados para esta reacción. El empleo de fosfatos de hierro como catalizadores en una reacción similar y también muy complicada, como es el paso de metano a metanol usando  $\text{O}_2$  o  $\text{N}_2\text{O}$  como oxidantes, también ha sido publicada [31]. Así mismo, nuestro grupo de investigación ha puesto de manifiesto el buen comportamiento catalítico de fosfatos de aluminio y aluminio-vanadio en la deshidrogenación oxidativa de etilbenceno a estireno [32] y en la producción de anhídrido ftálico a partir de orto-xileno usando oxígeno como oxidante [33], respectivamente.

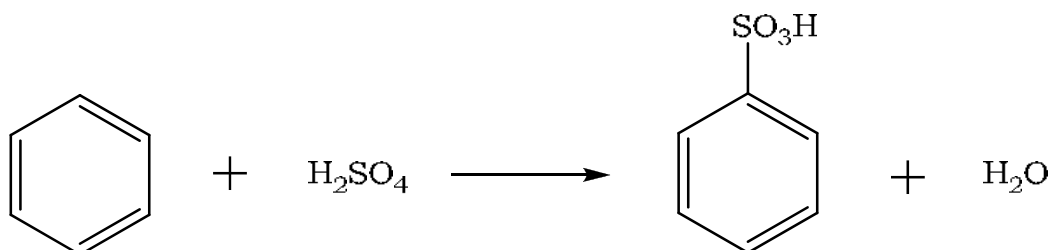
En esta Memoria se informa, específicamente, de la preparación y comportamiento catalítico de sistemas AlFePO con diferentes relaciones molares Al/Fe y tratamientos térmicos.

### VII.1.1. PRODUCCIÓN DE FENOL

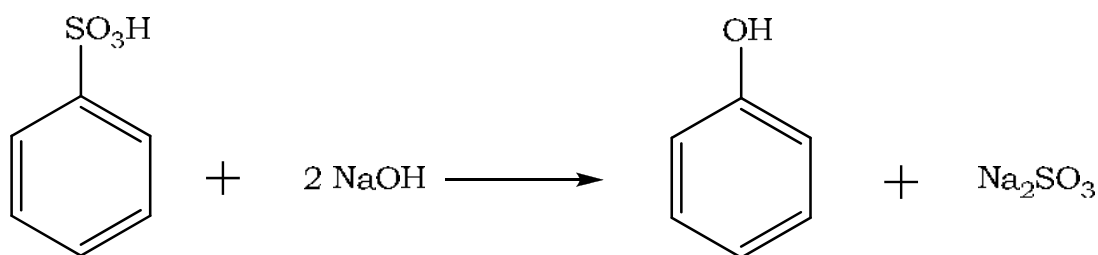
#### VII.1.1.1. MÉTODOS CLÁSICOS PARA LA PRODUCCIÓN DE FENOL

El fenol se descubrió en 1834, después de haber sido aislado a partir de alquitrán de hulla, yllamado "ácido carbólico". La preparación de fenol sintético constituye un importantecapítulo en la historia de las reacciones orgánicas. A continuación se muestra un resumen del desarrollo histórico de los procesos de obtención de fenol:

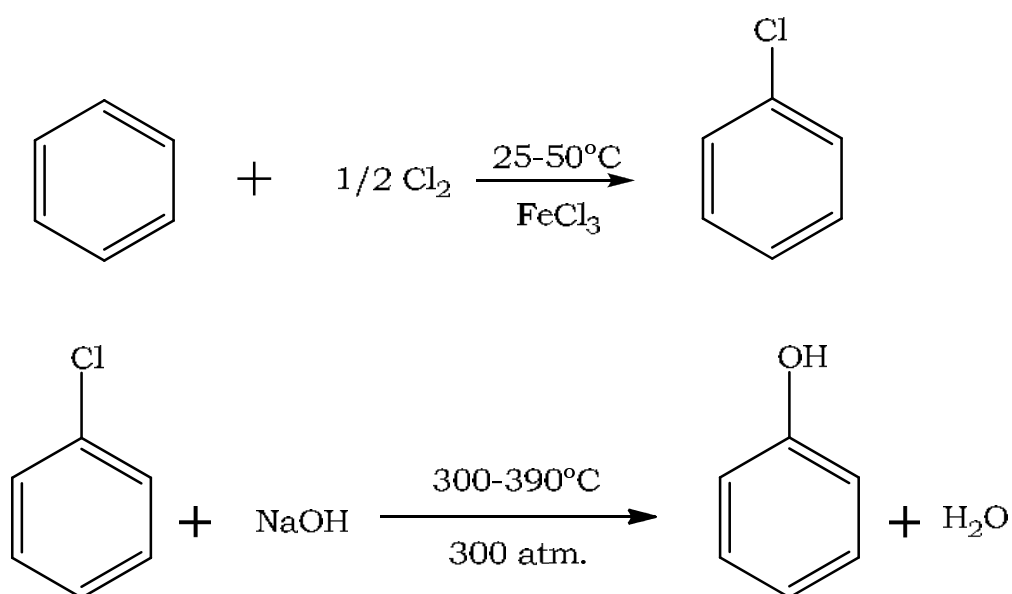
- Procedimiento de sulfonación. Se trata de la primera síntesis llevada a cabo a escala industrialpor BASF en 1899. Se utilizó este proceso durante unos 80 años, pero la principaldesventaja era la baja economía atómica teórica (36%) de la reacción (que es la relación del peso molecular del producto deseado respecto a la masa molecularde los reactivos). Esto significa que mucho menos de la mitad de la masade los reactivos termina en el producto deseado. En la práctica, el rendimiento estáen torno al 88%, dando una economía atómica de 32,3% [23,25]. Se trata de un proceso en dos etapas:



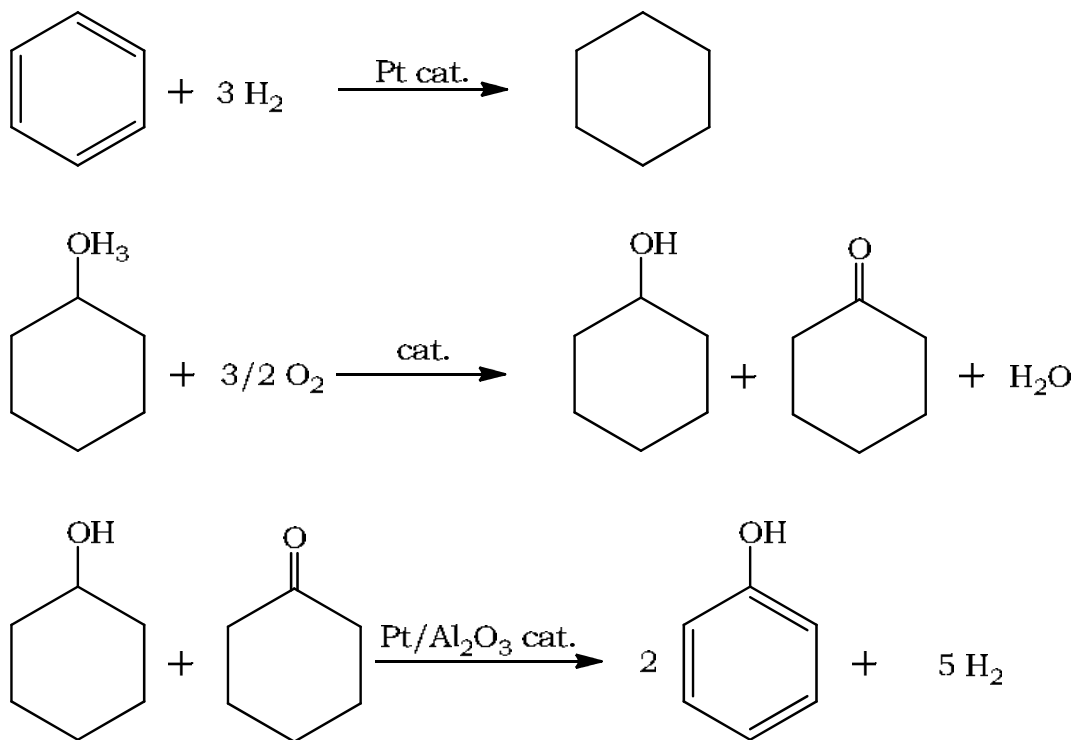




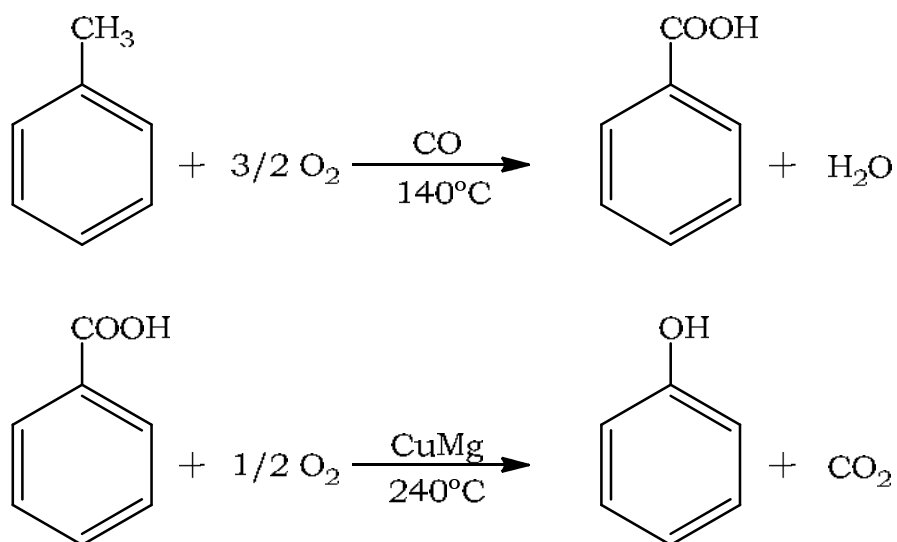
• Proceso de cloración. Fue puesto en funcionamiento en 1924 por la empresa americana Dow Chemical. Independientemente, una tecnología similar fue desarrollada en Alemania[34]. En este proceso el benceno se convierte en clorobenceno, que se hace reaccionar en presencia de hidróxido de sodio para formar el fenol. Este proceso ya no se utiliza debido a los aspectos económicos adversos de la producción de cloro y álcali [35]. Se trata de un proceso en dos etapas:



• Proceso de ciclohexanona. El fenol se produce en el último paso por un proceso de deshidrogenación. Fue utilizado por Monsanto en los años sesenta en Australia durante unos años antes de ser reemplazado [23,25].

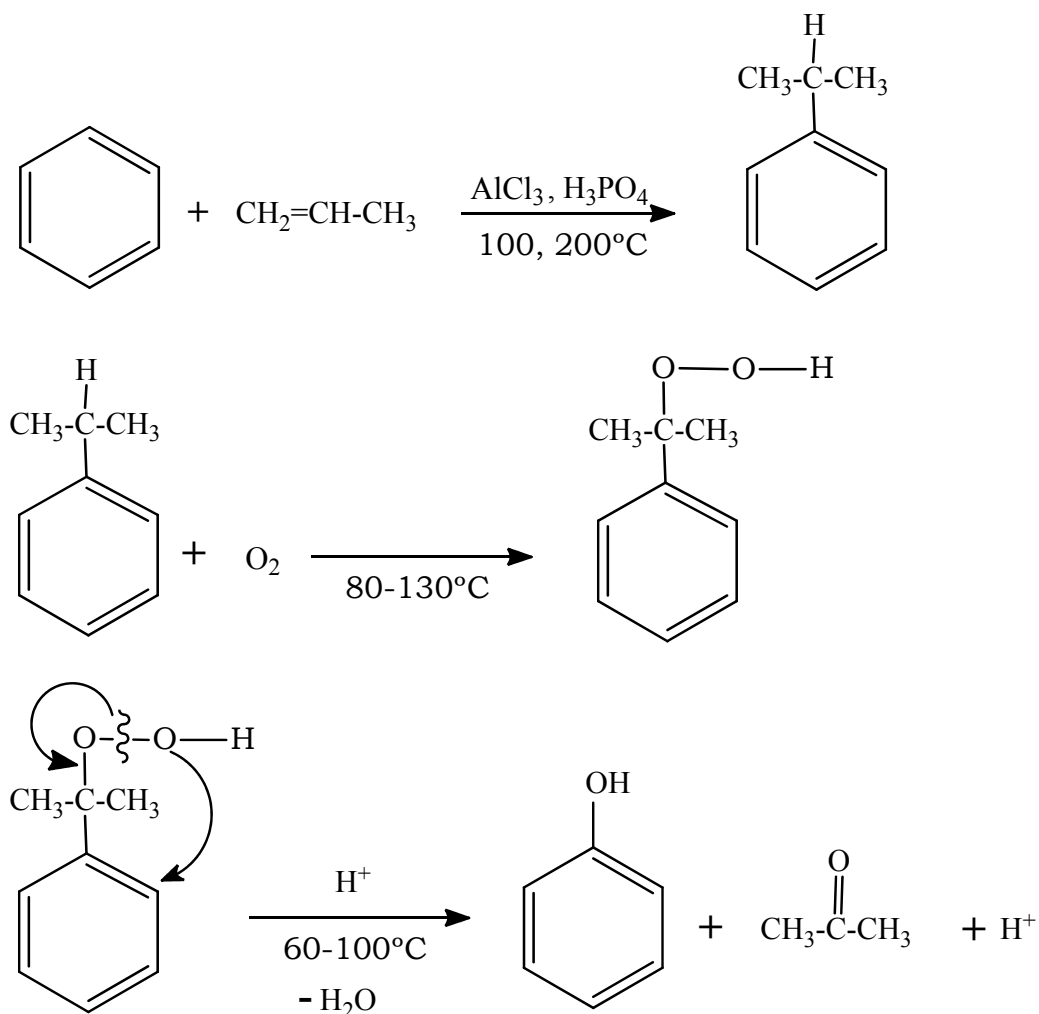


• El procedimiento a partir de ácido benzoico. Es el único proceso basado en un proceso que no parte de benceno como materia prima, sino de tolueno, y se comercializó en Canadá en 1961. Sin embargo, tuvo una contribución muy baja a la producción mundial de fenol, no superior al 5%, ya que el procedimiento más utilizado es el de cumeno, anteriormente mencionado.



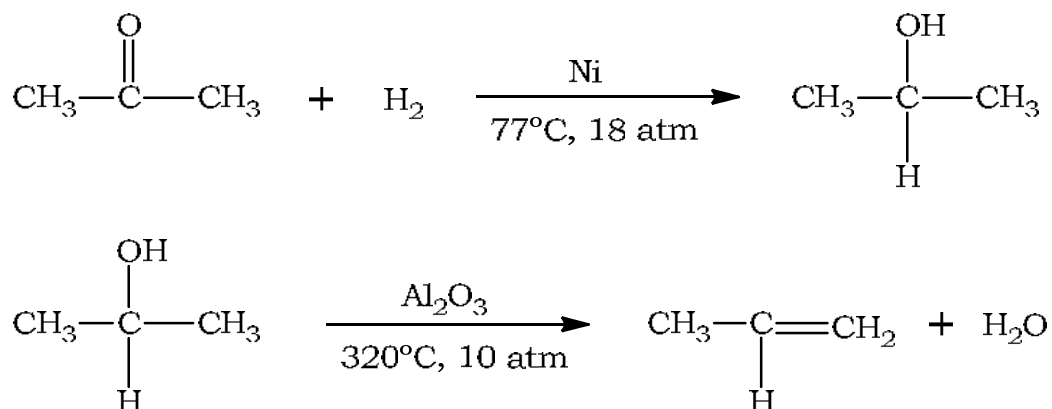
### VII.1.1.2. ANTECEDENTES DEL PROCESO A PARTIR DE CUMENO PARA LA OBTENCIÓN DE FENOL

• El procedimiento a partir de cumeno. Comprende, como ya se ha comentado, tres etapas que se muestran a continuación, con las condiciones experimentales más detalladas:



Este proceso, se desarrolló en la antigua Unión Soviética en 1942. La primera planta industrial se puso en funcionamiento en 1949. El premio Stalin fue concedido aun equipo de científicos en 1951 por el diseño de este proceso [25]. Sin embargo, en Europa, el proceso se desarrolló a finales de los años 40, a veces llamado proceso de "Hock". El

uso comercial se inició en los primeros años de la década de los 50 en los EE.UU. Durante muchas décadas el proceso de cumeno ha sido la forma estándar para la fabricación de fenol. Casi el 70% de la producción mundial de fenol se origina en los EE.UU. y Europa[25]. En 1992 Mitsui Company introdujo una mejora para reciclar la acetona y usarla como reactivo para la fabricación de fenol. Esto incluye dos etapas adicionales (una hidrogenación y una etapa de deshidratación intramolecular) para convertir la acetona en el propileno que sirve a este proceso de materia prima:



Pero este proceso en 5 pasos no es la mejor solución, ya que aumenta la complejidad del proceso y requiere una etapa de hidrogenación. El proceso de oxidación directa tiene ventajas comerciales significativas sobre los procesos reseñados hasta ahora.

#### VII.1.1.3. DESARROLLO DE NUEVOS PROCESOS DE OXIDACIÓN DE BENCENO A FENOL.

Las reacciones de oxidación son de una importancia considerable a nivel industrial y existe un enorme mercado para sus productos. Por

tanto, son ampliamente estudiadas en el laboratorio tanto en el ámbito académico como en el industrial. La investigación de los procesos de oxidación, se ha traducido en el desarrollo de muchos nuevos procesos de oxidación selectiva. Además, la protección ambiental, se basa principalmente en las reacciones de oxidación. La oxidación selectiva de hidrocarburos, es un campo difícil para la química de catálisis. La principal dificultad radica en la creación de catalizadores selectivos. Una variedad de fuentes de oxígeno, tales como  $O_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $O_3$ , y  $N_2O$  han sido y son objeto de estudio para la reacción de hidroxilación directa de benceno a fenol[25]. La mayoría de los catalizadores heterogéneos contienen un metal de transición, y suministran especies de oxígeno que tienen carga negativa tales como  $O^-$  o  $O^{2-}$ .

Las reacciones de oxidación catalizadas, son hoy, uno de los campos dentro de la catálisis, que más rápidamente avanzan. En la actualidad, existe un considerable interés en el uso del proceso de oxidación catalítica en fase gaseosa para la producción de fenol. El proceso de reacción en fase gaseosa, tiene considerables ventajas con respecto al correspondiente procedimiento en fase líquida desde el punto de vista económico. Una nueva ruta para la producción de fenol directamente a partir de benceno, puede estar basada en el uso de  $N_2O$  como agente oxidante en fase gaseosa, en presencia de zeolitas ZSM-5 o ZSM-11 modificadas, como catalizadores, que contienen elementos tales como Ga, B, Cr, Fe, Sc, Co, Ni, Be, Zn, Cu, Sb, As o V [36]. Otras rutas incluyen la hidroxilación directa de benceno en fase líquida con  $H_2O_2$  en presencia de silicato de titanio o catalizadores de óxido de vanadio soportados, aunque el coste del  $H_2O_2$  es mayor que el del  $N_2O$  [37].

La oxidación directa de benceno puede ser llevada a cabo de dos maneras: (1) La oxidación por donantes de dioxígeno, y (2) donantes de monooxígeno.

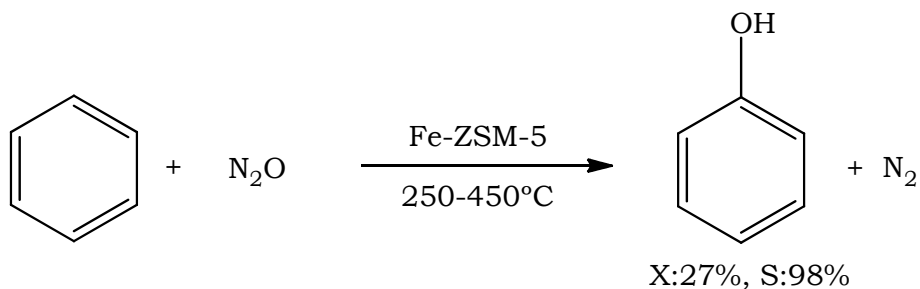
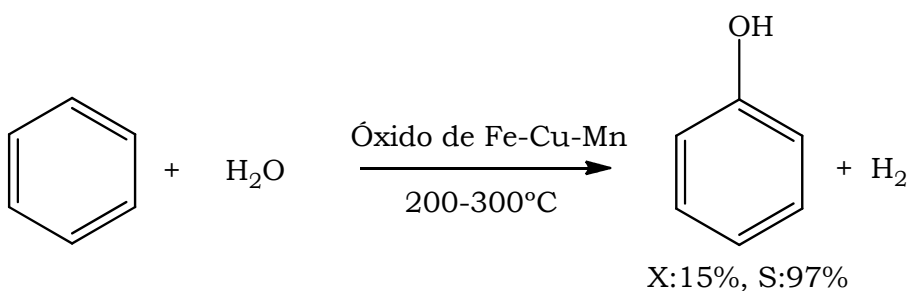
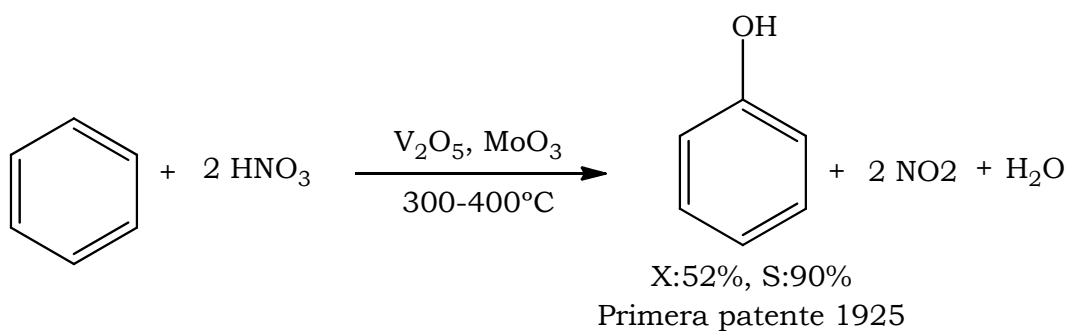
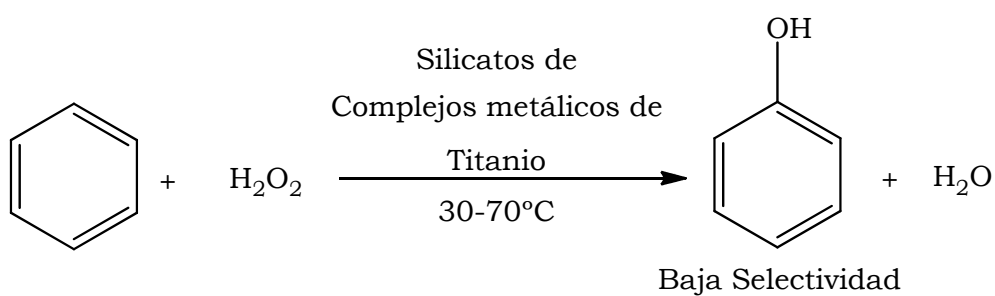
- Oxidación por oxígeno molecular ( $O_2$ ).

La investigación sobre la oxidación de benceno con oxígeno molecular se remonta a 1865[25]. Desde ese momento, se hicieron varios intentos para encontrar una manera eficaz de realizar esta reacción que es académicamente más atractiva e industrialmente más importante que el procedimiento estándar. Uno de los problemas que presenta es el bajo rendimiento alcanzado, debido a la mayor reactividad del fenol hacia la oxidación en comparación con el benceno. Además, la oxidación directa por oxígeno molecular ha sido previamente tratada tanto en fase líquida como gaseosa, pero los resultados no han sido lo suficientemente prometedores como para merecer un mayor desarrollo práctico.

- Donadores de Monooxígeno.

Los reactivos oxidantes, donadores de un átomo de oxígeno, como se ilustra en las reacciones que se indican a continuación, son reactivos capaces de convertir el benceno en fenol. La hidroxilación en fase líquida directa de benceno con  $H_2O_2$ , ha sido objeto de especial atención desde el descubrimiento de que el silicato de titanio es un buen catalizador para el proceso [37]. El uso de ácido nítrico como donante de oxígeno fue patentado por primera vez en 1925. Otros catalizadores donantes de monooxígeno, incluyen  $V_2O_5$  y  $MoO_3$  y son los catalizadores más efectivos para esta reacción de oxidación en fase gaseosa, proporcionando un 83% de rendimiento en la conversión de benceno y un 92% de selectividad a fenol, pero utilizando  $HNO_3$  como agente oxidante, que es tóxico[25]. Panov y col [25] indicaron la oxidación de

benceno empleando agua, produciéndose un alto rendimiento en la formación de fenol, aunque en realidad el oxígeno parte del material sólido en lugar del agua, y, por lo tanto, no puede ser considerado como un proceso verdaderamente catalítico. La hidroxilación de Benceno mediante el óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) fue la base del proceso en un solo paso de conversión de benceno a fenol [8].



### **VII.1.1.3.1. DESARROLLO DE NUEVOS PROCESOS DE OXIDACIÓN DE BENCENO A FENOL EN FASE LÍQUIDA**

- O<sub>2</sub> Y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> COMO OXIDANTES.

La oxidación directa de benceno se puede lograr usando varios agentes oxidantes diferentes, pero ninguno de ellos ha demostrado todavía ser económicamente factible a gran escala. Se está llevando a cabo una considerable investigación con la finalidad de encontrar catalizadores que podrían permitir la oxidación directa de benceno a fenol. En los últimos años, ha habido un interés cada vez mayor de investigación en la búsqueda de un catalizador sólido adecuado para la oxidación selectiva de benceno a fenol bajo condiciones suaves de reacción, con oxidantes limpios como O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Rodríguez y col. [38] informaron de que los materiales de carbono pueden ser útiles como catalizadores heterogéneos. La elevada área superficial y porosidad, ayudan en una mayor dispersión de las fases activas. La química superficial de los materiales de carbono puede atribuirse a los grupos químicos que contienen oxígeno presentes en la superficie, que pueden tener tanto carácter ácido o básico como neutro. Las interacciones entre los grupos superficiales y la fase activa también podría tener un efecto sinérgico sobre la actividad catalítica de estos materiales. Choi y col., [39] usaron carbón activado como soporte para metales de transición en fase líquida para producir fenol a partir de benceno con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante. Los resultados indicaron que los carbones activados pueden ser una buena alternativa a la MCM-41 como soporte de un catalizador para esta reacción. Los catalizadores de metales de transición, vanadio y hierro, soportados sobre carbón activo, dieron un mayor rendimiento de fenol de aproximadamente 4% y 16%,



respectivamente, comparado con catalizadores de metal de transición (vanadio) impregnado sobre MCM-41, cuyo rendimiento fue de aproximadamente 1% [39], como se muestra en la Tabla VII.1.1.3.1. En dicha tabla, se muestra una comparativa de rendimientos de fenol en diversos catalizadores para la reacción en fase líquida, citados en la literatura. Los resultados que en ella aparecen, indican el papel dominante de los grupos oxigenados superficiales y el hierro impregnado en los catalizadores para la reacción de hidroxilación de benceno, para la síntesis de fenol, los cuales tienen un rendimiento más alto ( $Y > 15\%$ ) en comparación con los catalizadores no modificados [1,43]. El silicato de titanio (TS-1) mostró un elevado rendimiento ( $Y \approx 64\%$ ) frente a otros ( $Y \leq 10\%$ ) como se muestra en la Tabla VII.1.1.3.1.1.

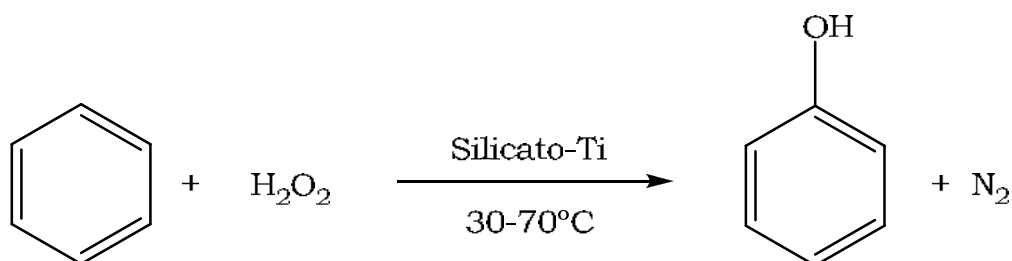
**Tabla VII.1.1.3.1.1.-**Comparación del rendimiento de diversos catalizadores encontrados en la literatura para la reacción de hidroxilación de benceno a fenol en fase líquida.

<b>Catalizador</b>	<b>T<sub>REAC.</sub> (°C) /Oxidante</b>	<b>Conversión (X); Selectividad (S); Rendimiento (Y) (%)</b>	<b>Referencia</b>
Cu-zeolita	30°C/O <sub>2</sub>	Y=1,69	[40]
Pd/SiO <sub>2</sub>	45°C/O <sub>2</sub> y H <sub>2</sub>	X = 7,0; S = 88,5; Y = 6,2	[41]
CuO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30°C/O <sub>2</sub>	Y=1,0	[42]
V/SiO <sub>2</sub>	30°C/O <sub>2</sub> y H <sub>2</sub>	Y=8,2	[43]
V/MCM-41	30°C/O <sub>2</sub> y H <sub>2</sub>	Y=8,6	[43]
Polimero unido a VanadilAcetilacetato	70°C/30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Y=10,0	[44]
TS-1 (Silicato de Titanio)	60°C/30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	X = 74,4; S = 85,6; Y = 63,7	[45]
V/MCM-41	70°C/30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	X = 1,39; S = 93; Y = 1,29	[46]
V/MCM-48	70°C/30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	X = 0,44; S = 93; Y = 0,41	[46]
AMM Cu <sub>3</sub> Si (AMM )Amorphous microporous mixed oxides	60°C/30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	X = 7,1; S = 21,13; Y = 1,5	[51]
0,5% en peso V sobre carbón activo	65°C/30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Y = 3,9	[39]
5% en peso Fe sobre carbón activo	65°C/30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Y = 15,8	[39]
5% en peso Fe impregnado sobre NACH-600N	65°C/30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	X = 50,0; S = 40,0; Y = 20,0	[39]
TS-1 (Silicato de Ti)	80 °C/ (metanol/H <sub>2</sub> O)	x = 4; S= 90	[48]
FeSO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	70°C/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Y= 14; S= 100	[49]
CuAPO-11 (Cu sustituido en tamiz molecular de aluminofosfato)	70°C/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	X= 10,5; S= 100	[50]
CuO Membranas catalíticas poliméricas	35°C/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Reactor de membrana de	X=2,3	[51]

	ultrafiltración		
<b>Catalizador</b>	<b>T<sub>REAC.</sub> (°C) /Oxidante</b>	<b>Conversión (X); Selectividad (S); Rendimiento (Y) (%)</b>	<b>Referencia</b>
MCM-41 Tamices Moleculares Mesoporosos Modificados con compuestos de Fe y Co	75°C/40% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	S = 94;Y = 15,5	[52]
Meta vanadato de sodio	25°C/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Y=13,5; S=94	[14]
Catalizador de Vanadio en disolution (300 mL 10 mol VCl <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> -aq)	40°C	Productividad= 40 mol/g·h	[53]
Cu/VO <sub>x</sub> -TiO <sub>2</sub>	60°C/30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Y=25,26; S=92	[54]
Catalizador híbrido de 4,4'-bipiridina- acidoMoVfosfórico	100°C/O <sub>2</sub>	Y=7,8; S=100	[55]
Cu-V-HMS Sílice Hexagonal Mesoporosa	70°C/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en acético 80% peso	Y=29; S=92,2; X=31,5	[56]
Cr/SBA-16	51°C/30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Y=9,05; S=100;	[57]

Como se observa en la tabla anterior, una ruta potencial de formación directa de fenol a partir de benceno en fase líquida utiliza H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante, es el **silicato de titanio (TS-1)** como catalizador (Figura VII.1.1.3.1.1). Esta ruta es preferible al proceso convencional de cumenodebido a que minimiza la contaminación [58]. El silicato de titanio (TS-1) es uno de los catalizadores más importantes para la hidroxilación de benceno a fenol, en base a su eficacia en términos de rendimiento y selectividad en una serie de procesos de oxidación con peróxido de hidrógeno, tales como epoxidación de alquenos, oxidación de alcanos, oxidación de alcoholes y la hidroxilación de fenol [59]. Los experimentos muestran que la conversión de benceno y la selectividad a

fenol son más bajas que si se usa  $\text{N}_2\text{O}$ , y además el coste de la utilización de  $\text{H}_2\text{O}_2$  es mayor que el de  $\text{N}_2\text{O}$  [8,58].



**Figura VII.1.1.3.1.1.-**Hidroxilación de benceno a fenol en un solo paso usando silicato de titanio y  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Por tanto, un problema que presenta la oxidación directa de benceno en fase líquida, es el costo del  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; sin embargo, este inconveniente podría superarse mediante la integración de la producción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en el proceso de oxidación de benceno, o por generación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (por reacción entre hidrógeno y oxígeno), catalizada por metales nobles. Otro problema en la hidroxilación de benceno con  $\text{H}_2\text{O}_2$  es la baja selectividad a fenol. Esto puede explicarse por la formación de subproductos debida a la fuerte adsorción de fenol en los sitios activos del catalizador (el fenol es más reactivo frente a la oxidación que el benceno), y por lo tanto un control estricto sobre ambas condiciones de reacción y de conversión de benceno es necesario para conseguir una selectividad aceptable para el fenol [48].

### **VII.1.1.3.2. DESARROLLO DE NUEVOS PROCESOS DE OXIDACIÓN DE BENCENO A FENOL EN FASE GASEOSA**

- O<sub>2</sub> Y N<sub>2</sub>O COMO OXIDANTES.

Como se ha comentado anteriormente, los resultados obtenidos para esta reacción en fase gaseosa usando O<sub>2</sub> molecular como oxidante no han sido lo suficientemente prometedores como para merecer un mayor desarrollo práctico. Eso ha hecho que la mayor parte de la investigación se centre en otros oxidantes como el N<sub>2</sub>O. Hay varios catalizadores que se pueden utilizar para la síntesis de fenol a partir de benceno usando este gas como oxidante. Además de otros catalizadores que se han discutido anteriormente en esta Memoria, las zeolitas son los primeros que se utilizaron, empleando óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) como agente oxidante. El benceno en fase de vapor, se oxida a fenol y nitrógeno [8]. La oxidación directa de fenol a partir de benceno con N<sub>2</sub>O como agente oxidante, puede tener considerables beneficios económicos y ambientales si se compara con el procedimiento ampliamente utilizado de benceno. Las zeolitas son materiales cristalinos hidratados que se construyen a partir de una estructura tridimensional de tetraedros (SiAl)O<sub>4</sub>, con los cuatro átomos de oxígeno compartidos por tetraedros adyacentes. Sin embargo, dichas zeolitas, muestran aplicaciones limitadas, por tanto es necesaria la adición de promotores tales como iones metálicos de transición. Se han publicado muchos artículos acerca de la caracterización y reactividad de las zeolitas que contienen tales metales de transición. La introducción de hierro en posiciones externas de la estructura de las zeolitas, puede ser lograda por impregnación, intercambio de iones y síntesis hidrotermal [59]. Entre ellos, el hierro en las zeolitas MFI es de considerable interés para

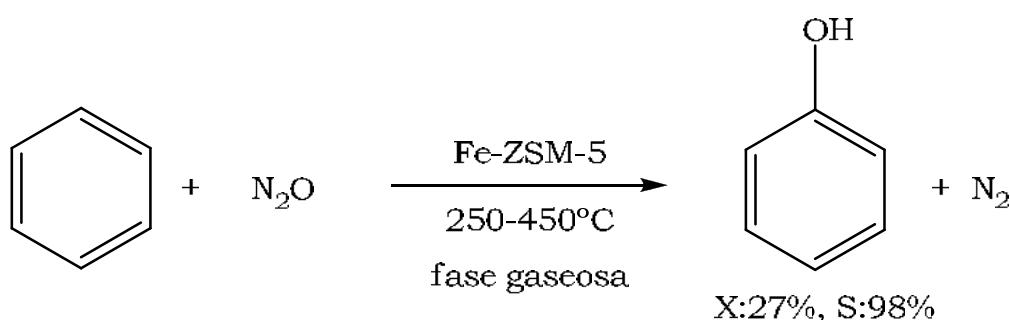
la catálisis. La productividad de fenol, la concentración de sitios activos, y la tasa de descomposición de  $N_2O$  dependerán de la carga de hierro del catalizador [60]. Guanjie y col. [61], indicaron que el bloqueo del volumen de los microporos causa de la formación de coque sobre la superficie del catalizador, es la razón principal de desactivación del catalizador. La segunda razón que causa la oxidación del producto y la coquización en los sitios activos, es la fuerte adsorción de fenol y dihidroxibenceno en los sitios activos superficiales del catalizador. Dubkovy col. [60], indicaron de la naturaleza del Fe en los sitios activos basándose en espectroscopia Mössbauer, y también sugirieron que las especies dinucleares de Fe en posiciones externas a la estructura zeolítica, formadas por calcinación a alta temperatura, y que poseen oxígenos puente, son los sitios activos para la hidroxilación de benceno. Guanjie y col. [61], sugirió que no sólo la cantidad de hierro, sino también la estructura del catalizador son importantes en la creación de un catalizador activo para esta reacción.

De entre todas las zeolitas estudiadas para esta reacción, la literatura científica muestra que catalizadores basados en zeolitas ZSM-5 con hierro son unos candidatos prometedores para la oxidación catalítica de benceno a fenol [62]. Se cree que los responsables de la oxidación catalítica de benceno a fenol son unos complejos de hierro que se forman dentro de los canales de la zeolita. Ribera y col. [63], prepararon zeolitas Fe/ZSM-5 por síntesis hidrotermal. Las muestras con una relación  $SiO_2/Al_2O_3 \leq 100$  contenían 0,5-1% en peso de hierro con alta selectividad (>99%) y un alto rendimiento de fenol (hasta 27%). El contenido de hierro se determinó por espectroscopia de absorción atómica. El hierro es necesario para la formación de especies adicionales exteriores a la estructura de la zeolita, que son activas en la conversión selectiva de benceno a fenol. Cantidades superiores de carga

de hierro en el catalizador, implica la creación de más sitios activos que causan la oxidación adicional de los productos y la formación de coque. Pirutko y col. [27] indicó, que sólo una pequeña fracción del Fe, es activa en la oxidación selectiva de benceno a fenol. La velocidad de formación de coque disminuye con la disminución de la temperatura de reacción y el aumento de concentración de benceno. La productividad también se puede aumentar con la disminución de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . La investigación de la oxidación de benceno a fenol utilizando estos catalizadores zeolíticos Fe-ZSM-5 con  $\text{N}_2\text{O}$  como oxidante, y del comportamiento de coquización, es muy valiosa para mejorar la estabilidad del catalizador y para optimizar la reacción en términos de la teoría y la práctica [61]. Se encontró que la actividad catalítica está relacionada con las propiedades ácido-base del catalizador [62]. Resultados similares han sido dados por algunos investigadores, y han demostrado que las zeolitas ZSM-5 a base de hierro son, comercialmente, los mejores catalizadores hasta ahora para la oxidación de benceno a fenol, con una selectividad de casi 100% de benceno a fenol. Se han propuesto diferentes métodos de intercambio iónico para la preparación de Fe/ZSM-5: catalizadores en fase gaseosa, fase líquida y en fase sólida [64].

Así pues, la hidroxilación directa de benceno a fenol se puede conseguir usando zeolitas con óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) como agente oxidante (ver Figura VII.1.1.3.2.1). Esta reacción supone un gran beneficio tanto económico como para el medio ambiente si se compara con el proceso de cumeno ampliamente usado. Durante las dos últimas décadas, el  $\text{N}_2\text{O}$ , ha demostrado ser uno de los nuevos y más interesantes reactivos para la oxidación selectiva del benceno, debido a que contiene 36% en peso de oxígeno y para la hidroxilación de benceno a fenol, el subproducto sería  $\text{N}_2$ , benigno con el medio ambiente. Una desventaja

en el uso de  $\text{N}_2\text{O}$  es su alto coste. El proceso utiliza catalizadores zeolíticos modificados con metales, tales como  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MoO}_5/\text{ZSM-5}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ , los cuales transfieren oxígeno atómico, de la descomposición del  $\text{N}_2\text{O}$  en la superficie del catalizador al benceno. El catalizador activo parece ser la especie metálica que ocupan los poros de la estructura de la zeolita [23,25].



**Figura VII.1.1.3.2.1.-**Hidroxilación de benceno a fenol en un solo paso, usando  $\text{N}_2\text{O}$  como oxidante en fase gaseosa.

Esta reacción es de especial valor para Solutia, ya que son un importante productor de ácido adípico, que se utiliza en la producción de nylon, y el  $\text{N}_2\text{O}$  se produce como un subproducto residual del proceso de fabricación de ácido adípico. Este gas no puede ser simplemente liberado a la atmósfera, ya que es un contaminante sometido a un estricto control. Este gas de desecho ( $\text{N}_2\text{O}$ ) podría ser utilizado como una fuente barata de un oxidante alternativo, como un ejemplo de proceso integrado con la protección del medio ambiente, por lo que su utilización para la síntesis de fenol elimina la necesidad de tratarlo como residuo, y genera un producto valioso. Así el proceso de fabricación del ácido adípico puede ser además un proceso de obtención de  $\text{N}_2\text{O}$  para la síntesis de fenol a partir de benceno. De lo contrario,



deberíaser eliminado como una corriente de desechos mediante la conversión primero en óxido nítrico y luego en ácido nítrico [1]. La emisión de  $N_2O$  global desde las plantas de producción de ácido adípico es suficiente para producir 11 millones de toneladas de fenol por año. La síntesis de fenol necesita de un desarrollo paralelo de procesos tecnológicos para la síntesis de  $N_2O$ , con una capacidad de producción de más de 100 kT/año. Solutia y el BIC han desarrollado recientemente un nuevo proceso catalítico a gran escala para la síntesis de óxido nítrico a través de la oxidación selectiva de amoníaco sobre un catalizador de  $Mn-Bi-O/\alpha-Al_2O_3$  [22]. Louis y col. [65], estudiaron la oxidación en un solo paso de benceno a fenol con  $N_2O$  sobre zeolitas basadas en hierro (Fe/MFI) y catalizadores zeolíticos H-(HMFI). También estudió el catalizador original de referencia ZSM-5, que contiene impurezas de Fe. Los catalizadores se probaron en 450°C y a presión próxima a la atmosférica, utilizando un reactor de lecho fijo y micro-flujo. Se encontró que la reacción de benceno a fenol era de tipo consecutivo. Perathoner y col. [66], sugirieron que en todos los tipos de catalizadores estudiados, solamente una cantidad muy pequeña de sitios activos de hierro son los responsables de la oxidación selectiva de benceno a fenol y el resto de las especies de hierro que se forman fuera de la estructura de la zeolita, especialmente las muestras preparadas por síntesis hidrotérmica, juegan un papel en el bloqueo de los sitios responsables de la desactivación del catalizador, ya que los catalizadores preparados por síntesis hidrotérmica, muestran una menor tasa de desactivación que los preparados por intercambio iónico líquido (LIE). El catalizador se desactiva por la deposición de coque. El catalizador se puede regenerar fácilmente usando  $O_2$  o  $N_2O$ , lo que puede deberse a la interacción de  $N_2O$  con los sitios de hierro uOH, con los sitios de Brønsted del catalizador [67] y también pueden regenerarse con vapor de agua en la alimentación. Está aceptado que el  $H_2O$

desplaza al fenol de los sitios activos [66]. Para la regeneración del catalizador ZSM-5, fue necesario someterlo a un tratamiento previo en un flujo de aire sintético (100 ml/min, con 20% en volumen de  $O_2$  en él) a una velocidad de calentamiento de  $1^\circ C \text{ min}^{-1}$  desde la temperatura ambiente hasta  $550^\circ C$ , durante al menos 2 h, antes de someter al catalizador de nuevo a la reacción. Considerando sólo la reacción de oxidación de benceno a fenol, y no las consecutivas e indeseables reacciones de oxidación del fenol una vez formado que originan la formación de coque, se produce una liberación neta de energía cuando el fenol es producido. Incluyendo dichas inevitables y no deseadas reacciones consecutivas de oxidación de fenol a, principalmente, dihidroxibenceno (catecol, hidroquinona, andresenol), p-benzoquinona y dióxido de carbono, la liberación de energía es aún más alta. Hiemer y col. [68], han informado de que el uso de un reactor con una pobre o escasa transferencia de calor fuera del reactor, la liberación de energía a partir de la reacción de hidroxilación eleva la temperatura del reactor de manera significativa, lo cual significa que el control de la temperatura es importante. A  $400^\circ C$ , la entalpía de la reacción global de hidroxilación de benceno a fenol es  $259 \text{ kJ mol}^{-1}$ , las entalpías de las demás oxidaciones no deseadas de fenol son aún mayores. Heimer y col. [68], han informado de que trabajando a una temperatura inicial de  $450^\circ C$  con una mezcla de benceno y óxido nitroso de 1: 1 en un reactor tubular de laboratorio, el fenol se oxidaba totalmente a  $CO_2$  debido al restante  $N_2O$  (el  $N_2O$  se adsorbe de nuevo en los sitios activos de la superficie), por lo que la selectividad del óxido nitroso hacia el fenol es típicamente sólo del 30% debido a la formación de coque la cual se favorece por las altas concentraciones de óxido nitroso y las altas temperaturas de reacción. Por tanto, bajas concentraciones de óxido nitroso pueden ser más beneficiosas para evitar la formación de coque. Por tanto, para alcanzar una alta selectividad a fenol, la temperatura

tiene que ser reducida, así como la cantidad de óxido nitroso añadido [68]. Tan pronto como todo el  $N_2O$  haya reaccionado, no puede haber ningún aumento adicional en la temperatura del reactor que favorezca la formación de coque.

Por último, en la Tabla VII.1.1.3.2.1 se muestra la comparación de la productividad y la conversión en fase líquida y en fase gaseosa para algunos sistemas catalíticos. En ella podemos observar que la productividad del catalizador Pd-Cu/SiO<sub>2</sub> es mucho menor para catalizadores similares, cuando la reacción es llevada a cabo en fase líquida. Sin embargo, se consigue el mismo valor elevado de selectividad para ambos. La conversión de benceno es próxima al 1%, y es mucho más alta (3-13%) usando un reactor de membrana de Pd y en un exceso estequiométrico de la relación O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. Con catalizadores basados en Pd y Pt soportados, en fase líquida se obtiene una mejor productividad comparado con la fase gaseosa [69].

Paladio, cobre y hierro soportados sobre materiales zeolíticos [58,70] han sido el objetivo de estudios recientes para el desarrollo de un catalizador efectivo. La mayoría de las reacciones, por lo general, necesitan disolventes líquidos (es decir, un ambiente de fase líquida) y agentes especiales de hidroxilación, como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, y algunas reacciones que utilizan N<sub>2</sub>O y NO<sub>2</sub> como agentes especiales en fase gaseosa, para obtener altos rendimientos de fenol [58]. También se ha indicado el uso de algunos catalizadores de heteropoliácido para producir fenol en rendimientos de más de un 10%, utilizando oxígeno molecular, pero los catalizadores mostraron grandes inestabilidades estructurales [7].

**Tabla VII.1.1.3.2.1.-**Comparación del rendimiento de diversos catalizadores encontrados en la literatura para la reacción de hidroxilación de benceno a fenol en fase líquida y gaseosa usando O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> como agentes oxidantes.

<b>Catalizador</b>	<b>Condiciones</b>	<b>Productividad (mol fenol/(at- g Pt o Pd)·h</b>	<b>Conversión a Benceno (%)</b>	<b>Referencia</b>
<b>Oxidación en Fase líquida</b>				
Pd-Cu/SiO <sub>2</sub>	25°C	4	0,02	[71]
Pt-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	AcOH, 60 °C	67	0,07	[72]
Pd, Pt-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub>	AcOH, 60 °C	46	0,14	[73]
Pt/ZrO <sub>2</sub> + V(acac) <sub>3</sub>	AcOH, 60 °C	400	0,45	[74]
Pt, Rh, Ir, Pd o Ru + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , WO <sub>3</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> o MoO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	AcOH, 60 °C	264	0,6	[75]
Pd/Ti-silicalito	H <sub>2</sub> O + HCl, 25 °C	13	0,36	[76]
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + V(acac) <sub>3</sub> o FeCl <sub>2</sub>	AcOH, 60 °C	50	2,3	[77]
<b>Oxidación en Fase gaseosa</b>				
(0.2% Pt-20% PMo <sub>12</sub> )/SiO <sub>2</sub> (100), 1.5 g	200°C	60	4,4	[78]
Pt-PMo <sub>12</sub> /SiO <sub>2</sub> y Pd-PMo <sub>12</sub> /SiO <sub>2</sub>	180-250°C	380	0,3	[79]
Pt/VO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> o Pd/VO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	150-200°C	60	0,68-0,97	[80]
Membrana de Pd	150-200°C		3-13	[5]
(1% Pt-20% PMo <sub>12</sub> /SiO <sub>2</sub> (400), 1.3 g	200°C	4	1,3	[78]
Pd-Cu/SiO <sub>2</sub>	200°C	80	0,9	[81]



## **VII.2. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL**

La reacción de hidroxilación de benceno estudiada en la presente Memoria se ha llevado a cabo en un sistema de reacción (descrito en publicaciones previas de nuestro grupo de investigación [33]) con un reactor de lecho fijo a presión atmosférica, flujo continuo y análisis de productos en línea por cromatografía de gases, con todas las líneas debidamente calefactadas para evitar la condensación de los productos de reacción, y cuyas características se detallan a continuación.

### **VII.2.1. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE REACCIÓN**

La reacción de oxidación se ha llevado a cabo en un equipo diseñado expresamente para la realización de este tipo de reacciones de

oxidación de hidrocarburos, el cual se representa y esquematiza en las Figuras VII.2.1.1 y VII.2.1.2, respectivamente. El sistema catalítico está formado por un reactor de lecho fijo, introducido en una caja metálica debidamente calefactada, que permite el flujo continuo de reactante. Este sistema está en línea con un cromatógrafo de gases FISON, modelo CG 8000 series, que presenta una modificación para poder analizar de forma simultánea con dos columnas y dos detectores. Una capilar y otra empacada y dos detectores en paralelo, uno de ionización de llama ("FID") y otro de conductividad térmica ("TCD"), respectivamente.

#### **A) Alimentación de los reactantes**

Los gases utilizados para la alimentación, helio y  $N_2O$ , son suministrados en balas de alta presión controladas por un manómetro que proporciona una presión de 4 Kg/cm<sup>2</sup>. La regulación del flujo suministrado al reactor se realiza con dos sistemas diferentes:

- Un controlador de flujo másico ICP, modelo MFCBP que controla la presión de los gases a 2 Kg/cm<sup>2</sup>.

- Un segundo sistema controlador de flujo másico ICP, modelo FC-31 que regula el flujo introducido en el reactor, que puede llegar a caudales de hasta 200 ml. Su principio de operación garantiza que el flujo molar no tendrá fluctuaciones debidas a cambios de presión y/o temperatura.

El reactante [benceno (B)] calidad Merck para síntesis, con una pureza mayor del 99%, es alimentado mediante una bomba de desplazamiento positivo para líquidos, Perfusor IV B, BRAUN, modelo

SPRITZE, equipado con una jeringa de 50 ml, que tiene 10 velocidades lo que proporciona caudales de alimentación entre 0.6 y 600 ml/h.

La alimentación se introduce en el vaporizador, que consiste en un serpentín de acero inoxidable de 1/8 de pulgada de diámetro, que se encuentra dentro de la caja calefactada, donde el reactante pasa a fase gas y es arrastrado por la mezcla de gases, helio y óxido nítrico, hasta el reactor.

### ***B) Caja calefactada***

La temperatura de la caja calefactada es controlada mediante un termopar con un sistema ICP, modelo TC 22 cuya respuesta se ha optimizado para evitar fluctuaciones de temperatura. Esta temperatura será lo suficientemente alta, como para que no se produzcan condensaciones en las conducciones, por las que pasan reactivos y productos, pero no tan alta que impida que el reactante fluya de manera continua al reactor. Así, la temperatura utilizada fue de 180°C (temperatura de ebullición del benceno a presión atmosférica 80,1°C).

La alimentación, una vez vaporizada, pasa por una válvula de partición de 6 vías que permite hacer un "bypass" con la alimentación. Así las dos posiciones de la válvula son:

1. Durante el pretratamiento los gases de la alimentación pasan directamente al cromatógrafo de gases mientras que por el reactor pasa un flujo de helio de 40 ml/min, que se utiliza para "estandarizar" el catalizador durante 1 h.



2. Durante la reacción, (segunda posición de la válvula), la alimentación pasa por el lechocatalítico.

El reactor catalítico consta de un tubo de acero inoxidable de 7 mm de diámetro interno y 19cm de longitud que se coloca en un horno eléctrico tubular. El reactor dispone de una placaporosa de vidrio sinterizado sobre la que se deposita el catalizador, aproximadamente 0.1 g, mediante topes de lana de vidrio, mezclado con bolas de sílice para favorecer la transferencia de calor y evitar la aparición de puntos calientes que faciliten la combustión total del hidrocarburo, que por tanto, lleve a mediciones erróneas en la evaluación de los catalizadores.

La temperatura en el reactor es regulada, en cada momento, por un termopar controlado por un sistema ICP, modelo TC 22; colocado coaxialmente en el centro del reactor, sobre la placaporosa encima de la cual se encuentra el catalizador, lo que permite medir la temperatura a la que se encuentra el lecho catalítico y, así, detectar las variaciones de temperatura que el sólido pudiera experimentar durante la reacción.

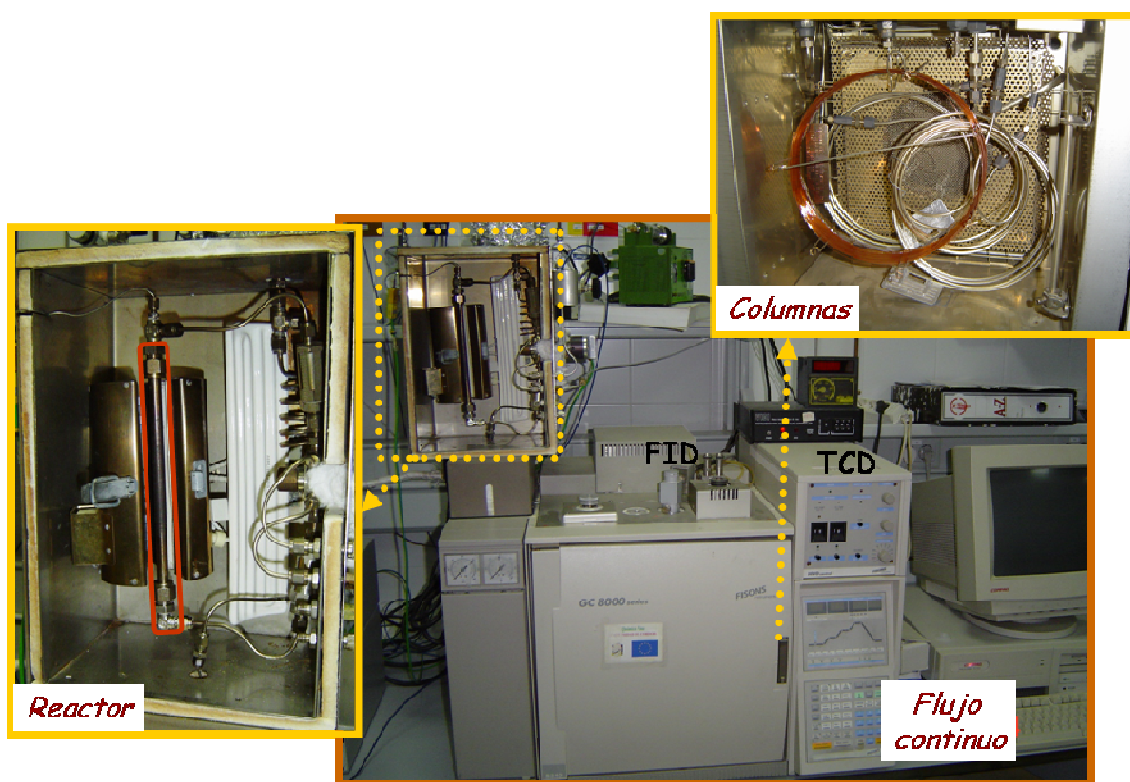
### ***C) Sistema de análisis.***

Los productos de reacción al salir del reactor pasan a través de un pequeño tubo de 1/16 de pulgada de acero inoxidable a una válvula de 10 vías del cromatógrafo de gases que permite la toma de muestra en línea, para lo que dispone de dos depósitos tomamuestras de 100 y 250  $\mu$ l, que pasan a las columnas capilar y empacada, respectivamente. Esta válvula tiene dos posiciones:

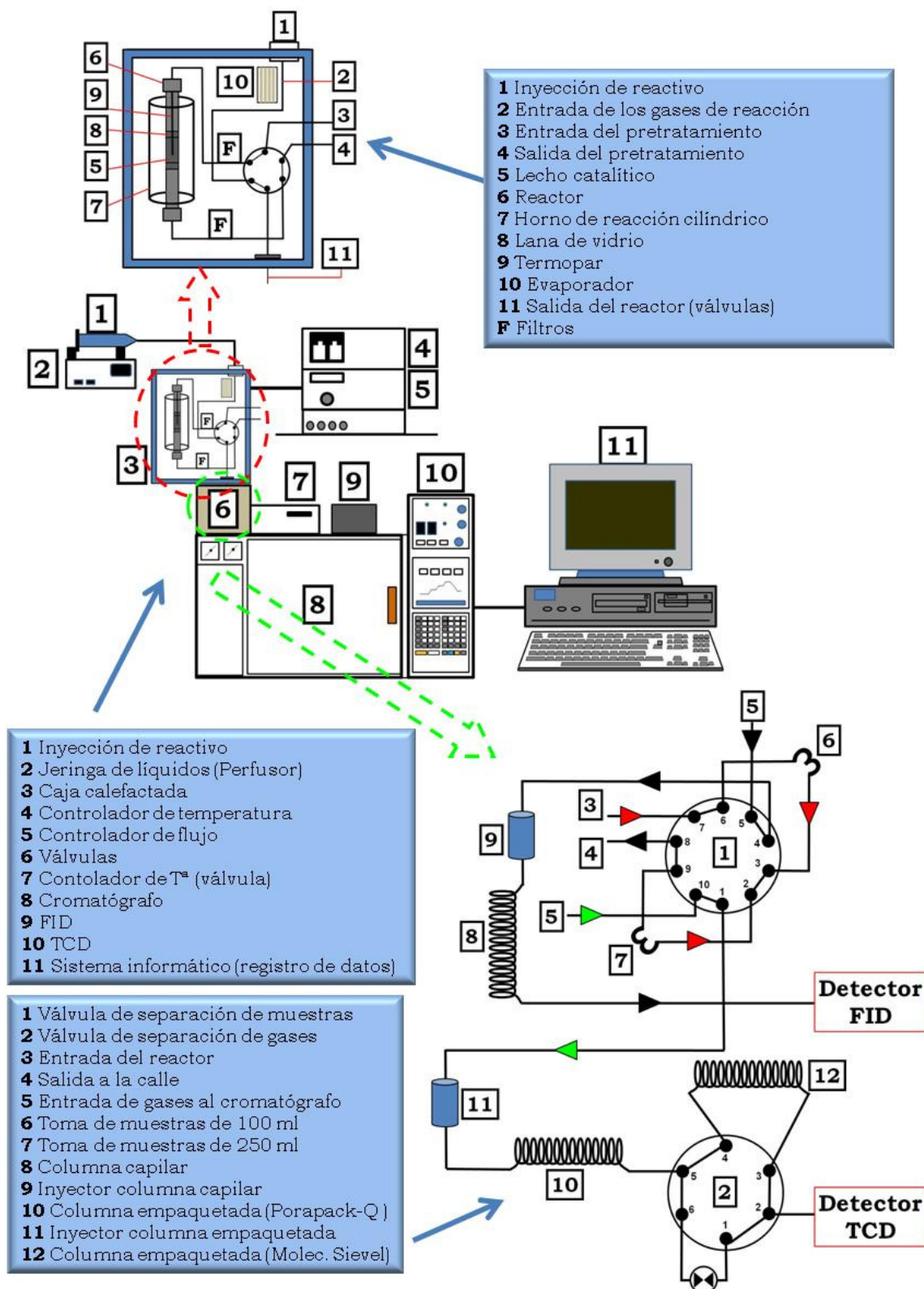
- Cuando la válvula se encuentra en **OFF** los productos que llegan del reactor tras pasar por los depósitos salen al exterior donde son condensados.

- En el momento de la inyección la válvula cambia su posición y pasa a **ON**, la mezcla de productos presentes en los depósitos tomamuestras es inyectada en las columnas de manera directa y simultánea con una corriente de helio de 40 ml/min.

La temperatura de las válvulas está controlada mediante un sistema VICI que mantiene una temperatura constante de 230°C.



**Figura VII.2.1.1.**-Imagen del sistema de reacción y análisis de reactantes y productos.



**Figura VII.2.1.2.-**Esquema del sistema de reacción y análisis de reactantes y productos.

## **V.2.2. ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO DE PRODUCTOS**

### **A) Análisis cromatográfico de productos por “FID”**

La columna capilar, DB-1 (100%, metilpolisiloxano) de 60 m de longitud, 0,25 mm de diámetro y 0,25 mm de espesor, está conectada al detector de ionización de llama (FID), permitiendo la separación y análisis del benceno y de todos sus productos de reacción, a excepción del oxígeno y óxidos de carbono (en caso de que se obtuvieran). En la columna capilar se vuelca el depósito de 100 ml tras experimentar una partición 2/100 dado el pequeño diámetro de la columna.

### **B) Análisis cromatográfico de productos por “TCD”**

El análisis de compuestos gaseosos,  $N_2O$ ,  $N_2$  (proveniente de la descomposición del reactivo oxidante) así como  $O_2$  y óxidos de carbono, en caso de que se obtuvieran, se ha realizado con un detector de conductividad térmica tras ser separados los 250 ml de mezcla gaseosa con una columna empaquetada, Porapak-Q80/100 de 3 m de longitud.

Dado que esta columna no es capaz de separar óxidos de carbono, CO y/o  $CO_2$ , y oxígeno,  $O_2$ , se ha utilizado una segunda columna empaquetada, Molecular Sieve, de 2 m de longitud, en serie con la anterior. El paso de la mezcla por esta columna está regulado con una válvula de 6 vías, que posee también el cromatógrafo, Figura VII.3.1.2, que presenta dos posiciones:

-Cuando la válvula está en **ON** la mezcla de productos es introducida directamente en la columna empaquetada Porapak-Q pasando por un restrictor que iguala los flujos.

-Cuando la válvula está en **OFF** la mezcla de productos pasa durante 3 minutos por la columna empaquetada Molecular Sieve hasta la salida y separación de CO, O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, para luego volver a la posición **ON** y continuar con el análisis.

Se realizaron distintos ensayos previos, para analizar los tiempos de retención de reactivos y productos y programar la válvula de 6 vías, de manera que se pudiese separar la mezcla N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, y posibles óxidos de carbono que se obtuviesen en la reacción de oxidación de benceno. Se observó que el N<sub>2</sub>O quedaba más retenido en la columna empaquetada, y que los picos correspondientes a la mezcla O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, se solapaban, así que para que dicha mezcla se pudiese separar, se pasó por el tamiz molecular, dejando la válvula de 6 vías en posición OFF durante 3 minutos, a partir de los cuales se pasaba a la posición ON para que tanto el N<sub>2</sub>O como los productos de reacción pasasen por la columna empaquetada hasta el detector TCD. Ese cambio en la posición de la válvula de 6 vías se refleja en el perfil del cromatograma con una interrupción o salto de la señal a los 3 minutos de comenzar el análisis de la reacción (véase Figura 3.1.3).

Mediante este sistema podemos analizar además de los productos de reacción gaseosos, el reactante.

Para el análisis cromatográfico en ambas columnas, capilar y empaquetada, con "FID" y con "TCD", respectivamente, se ha usado helio como gas portador, en lugar de N<sub>2</sub>, como es habitual, para evitar

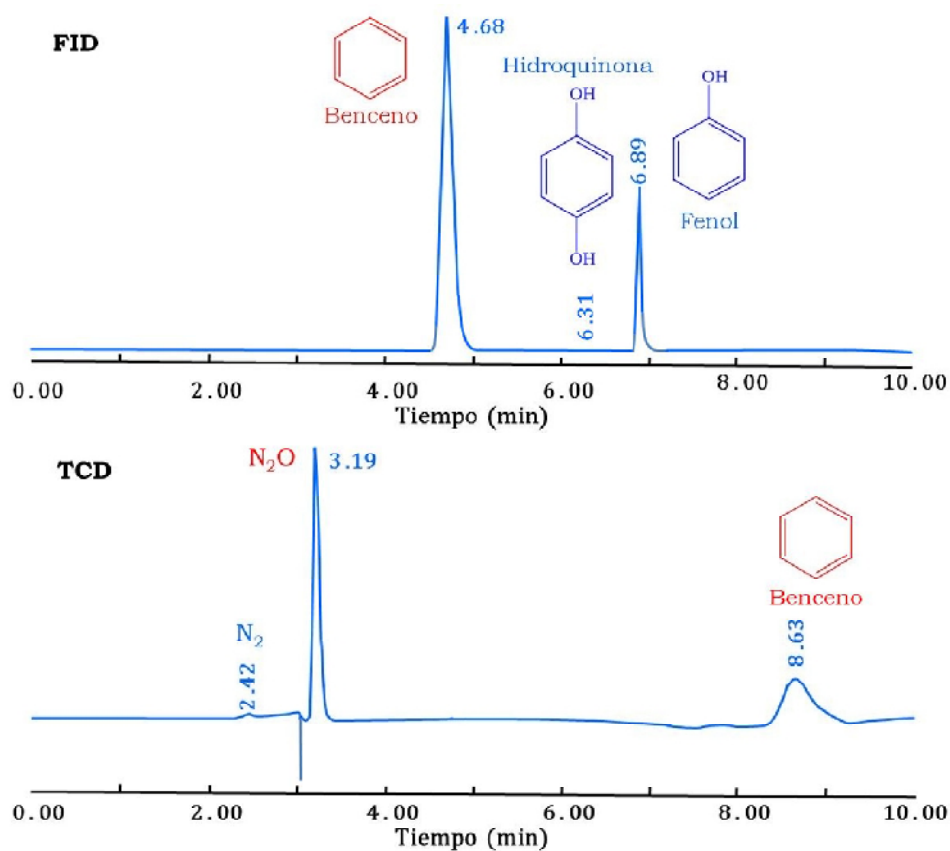
la interferencia del gas portador con el  $N_2$  que se obtiene como producto de la reacción.

Dado que el tiempo de análisis observado es sólo de 10 minutos, no fue necesario acortar dicho tiempo, realizando una programación de temperatura del horno del cromatógrafo, que permitiera la elución de los productos a un tiempo de retención más bajo. Así pues, se aplicó una isoterma de  $60^\circ\text{C}$  durante los 10 minutos de duración del análisis.

La identificación de los productos de reacción se ha realizado mediante patrones cromatográficos y espectrometría de masas. Para este fin, se ha utilizado un espectrómetro de masas (HP-5971), acoplado a un cromatógrafo de gases (HP-5890II) en el que se ha inyectado una mezcla de los productos de reacción condensados tras la reacción de oxidación. En la Figura VII.2.2.1 se representan los cromatogramas obtenidos para esta reacción con cada uno de los detectores; y en la Tabla VII.2.2.1 se muestran los diferentes tiempos de retención obtenidos para cada uno de los compuestos analizables obtenidos en la reacción objeto de estudio en la presente Memoria.

La cuantificación de los productos se ha realizado tanto por rectas de calibrado como por el cálculo de factores de respuesta.

La ausencia de reacciones homogéneas así como la inactividad de las paredes del reactor respecto a la oxidación de benceno y la descomposición de  $N_2O$ , se ha determinado haciendo la reacción con una carga sin catalizador (con los topos de lana de vidrio y las bolas de sílice).



**Figura VII.2.2.1.-** Cromatogramas típicos obtenidos en la reacción de hidroxilación en fase gaseosa de benceno a fenol usando  $N_2O$  como oxidante.

**Tabla VII.2.2.1.-** Tiempo de retención de los productos obtenidos en la reacción de oxidación de benceno.

Productos	Tiempo de retención (min.)	
	"FID"	"TCD"
Nitrógeno ( $N_2$ )	-	2,42
Óxido Nitroso ( $N_2O$ )	-	3,19
Fenol (F)	6,89	-
Hidroquinona (HQ)	6,31	-
Benceno (B)	4,68	8,63

### V.2.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En la evaluación catalítica de los diferentes sólidos se procedió del siguiente modo:

#### 1. Preparación de la muestra

- a. Se pesan 0,2 g de catalizador que es mezclando con las bolas de sílice.
- b. Se carga el reactor situando el sólido entre dos topos de lana de vidrio.
- c. Se cierra el reactor comprobando que el termopar se encuentra situado sobre el sólido.
- d. Se coloca el reactor en el horno y se conecta al resto del equipo, comprobándose la ausencia de fugas en el sistema.

#### 2. Pretratamiento:

- a. Se establecen los flujos de helio (40 mL/min) y  $N_2O$  (10 mL/min) para la alimentación y el pretratamiento del catalizador (40 mL/min He 1h).
- b. La válvula del horno se coloca en posición de pretratamiento.
- c. Se aumenta la temperatura de la caja caliente y el reactor, de manera progresiva hasta alcanzar la temperatura deseada ( $T_{CC}=180^{\circ}C$ ,  $T_R=350^{\circ}C$ ).
- d. Una vez alcanzada la temperatura en el sistema, se inicia la alimentación de reactante.
- e. La alimentación es analizada durante este tiempo para comprobar su estabilidad.
- f. El pretratamiento se mantiene durante 1h., se gira la válvula de la caja caliente hasta ponerla en posición de reacción.



### 3. Reacción:

A los 5 minutos de estar pasando la alimentación por el reactor comienza el análisis de los productos. Se realizan unos 18-20 análisis de 10 minutos de duración cada uno. Además se presta especial atención a la posible disminución de flujo de gas consecuencia de la condensación de algunos productos de reacción en la tubería de salida del reactor.

4. Una vez concluidos todos los análisis (3-4 h de reacción), se deja enfriar el sistema, se descarga el catalizador que es pesado para detectar posibles pérdidas de carga y/o depósitos de coque. El proceso se repite con un nuevo sólido.

Las condiciones experimentales estándar que se utilizaron fueron:  $F_{\text{Benceno}} = 0,6 \text{ mL/min} = 1,13 \cdot 10^{-4} \text{ mol/min}$ ; relación molar  $B/N_2O = 0,3$ ;  $W = 0,2 \text{ g}$ ;  $F_{\text{He}} = 40 \text{ mL/min}$ ;  $F_{N_2O} = 10 \text{ mL/min}$ ;  $T_R = 350^\circ\text{C}$ , que fueron fijadas después de estudiar la influencia de la temperatura y la relación molar  $B/N_2O$  sobre el rendimiento a fenol.

#### V.2.4. EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS CATALÍTICOS

Los valores utilizados para el estudio catalítico de los sólidos responden a la media de 3 valores (con un error experimental menor del 3%).

En lo que se refiere a la expresión de los resultados experimentales, se han utilizado las siguientes ecuaciones para el cálculo del rendimiento al producto  $i$  ( $X_i$ ), conversión total de reactante  $r$  ( $X_r$ ) y selectividad al producto  $i$  ( $S_i$ ):

$$X_i(\% \text{ mol}) = \frac{\text{moles } i/\text{s} \times n^\circ \text{ de átomos de Ci}}{\text{moles reactivo alimentados/s} \times n^\circ \text{ átomos de C reactante}} \times 100$$

(Ec.VII.3.4.1)

$$X_r(\% \text{ molar}) = \sum X_i \quad (\text{Ec.VII.3.4.2})$$

$$S_i (\% \text{ molar}) = \frac{X_i}{X_t} \times 100 \quad (\text{Ec.VII.3.4.3})$$

Para el cálculo de rendimientos y selectividades se han aceptado como válidos los resultados de experimentos cuyos balances de masa de C y O presentan errores inferiores a  $\pm 5\%$ . La  $X_{N_2O}$  se calculó a partir de la cantidad de  $N_2$  formado y el  $N_2O$  sin reaccionar.

La velocidad de reacción ( $v_r$ ) se ha definido como la razón entre el número de moles dereactante transformados por segundo y el tiempo de residencia ( $W/F$ ):

$$v_r(\text{mol/g}\cdot\text{s}) = \frac{X_t/100}{W/F} \quad (\text{Ec.VII.3.4.4})$$

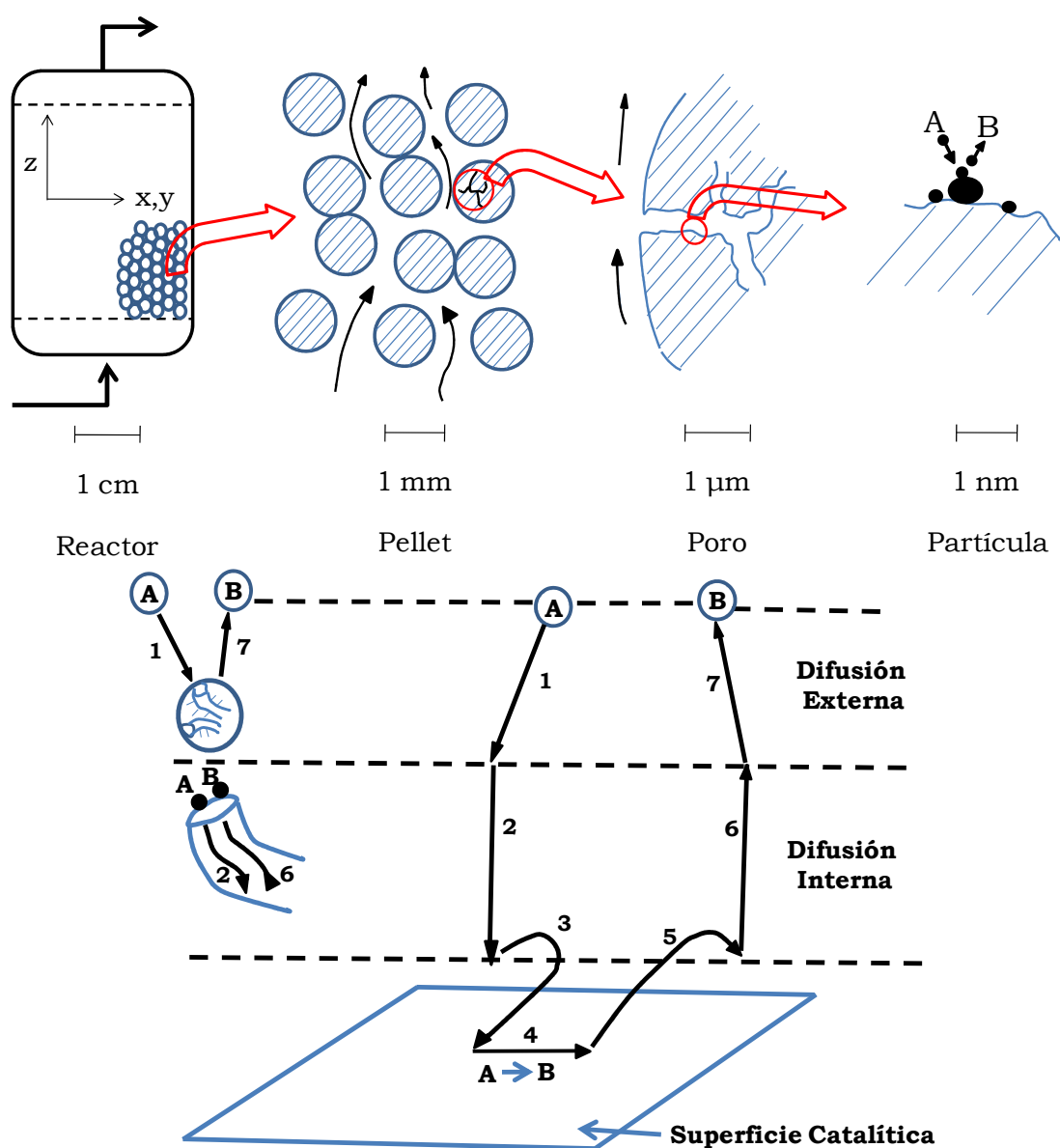
La velocidad de formación de un determinado producto ( $v_i$ ) se obtiene de forma análoga pero considerando los valores de rendimiento a ese producto.

$$v_i(\text{mol/g}\cdot\text{s}) = \frac{X_i/100}{W/F} \quad (\text{Ec.VII.3.4.5})$$

Siendo  $W$  el peso de catalizar en gr y  $F$  el flujo de reactante en mol/s.

### VII.2.5. CONTROL DE LA DIFUSIÓN

Las reacciones catalíticas se producen en la superficie del catalizador sólido a través de una serie de procesos físicos y químicos que pueden representarse por las siguientes etapas (Figura VII.2.5.1):



**Figura VII.2.5.1.-** Magnitud de los tamaños de un reactor empaquetado y de la partícula (arriba); Etapas en una reacción heterogénea (abajo).

1. Difusión de reactantes desde la masa del fluido a la superficie del catalizador.
2. Difusión de reactantes a través de los poros del catalizador.
3. Adsorción de reactantes sobre la superficie del catalizador.
4. Transformación química de las especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador.
5. Desorción de los productos.
6. Difusión de los productos a través de los poros del catalizador.
7. Difusión de los productos desde la superficie del catalizador a la masa del fluido.

Los pasos 1, 2, 6 y 7 son procesos de tipo físico, mientras que los 3, 4 y 5 corresponden a fenómenos de naturaleza química.

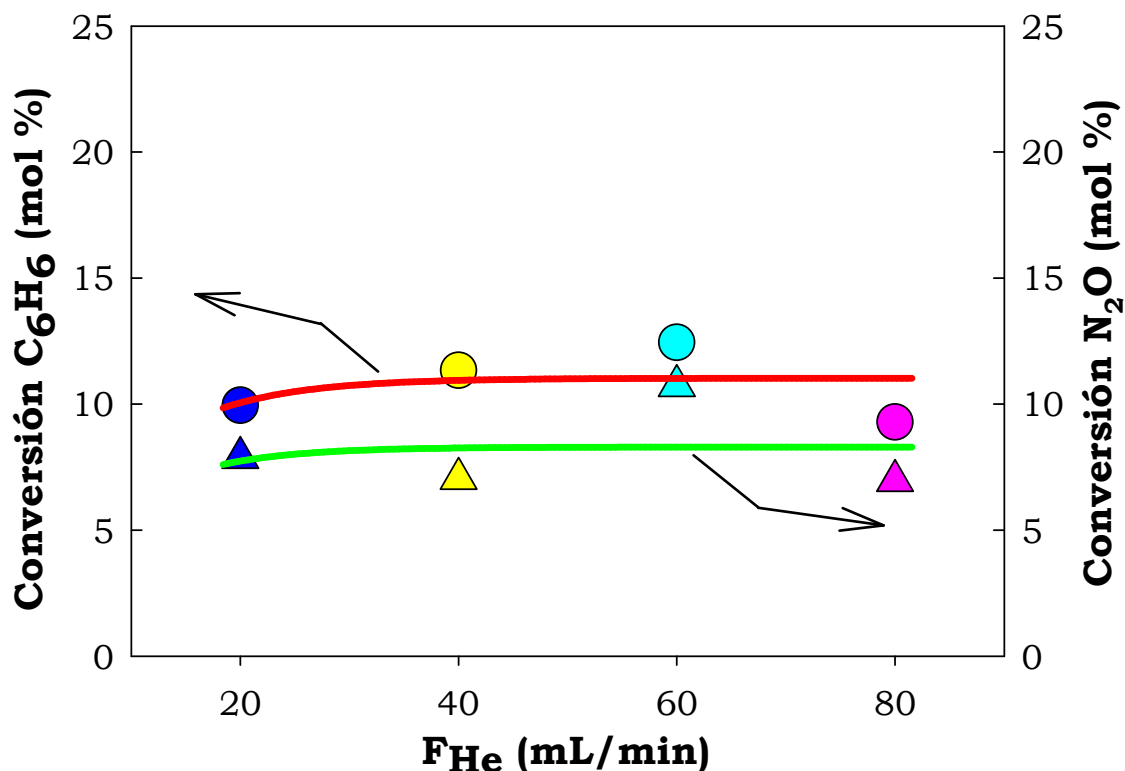
Dado que se considera que las siete etapas anteriores se producen en serie, la velocidad global del proceso vendrá gobernada por la velocidad de la etapa más lenta. Así pues, se han de ajustar las condiciones de reacción para asegurar que la velocidad de reacción no esté controlada por etapas difusionales, si esto ocurre, el catalizador no recibe la cantidad de reactante que potencialmente puede transformar, o bien, se encuentra saturado de un producto cuya difusión a la masa del fluido es excesivamente lenta.

En el caso de los sistemas gas-sólido las etapas 1 y 7 son muy sensibles a la variación del flujo de gases. Así, en equipos de reacción con un reactor tubular de flujo continuo, un aumento en la velocidad del gas a través del lecho catalítico suele ser suficiente para obtener una velocidad adecuada de difusión. Por consiguiente, se ha de incrementar el flujo de alimentación hasta tener un valor de conversión constante,

con lo que se evita que la difusión interparticular controle la velocidad de reacción.

Con la finalidad de verificar que la reacción no estaba controlada por la difusión externa, se llevaron a cabo varios experimentos, en los cuales, el flujo de benceno,  $F_B(0,057-0,23 \text{ mmol/min})$  y de  $N_2O$ ,  $F_{N_2O}(0,21-0,82 \text{ mmol/min})$ , así como la cantidad de catalizador,  $W(0,1-0,4 \text{ g})$ , fueron adecuadamente cambiados para mantener un valor constante del tiempo de residencia o relación  $W/F_B = 0,38 \text{ h}$ , y la relación molar Benceno/ $N_2O = 0,28$ . Como puede observarse en la Figura VII.3.5.2, los valores de conversión prácticamente permanecen constantes en función del flujo de helio, el cual fue también cambiado adecuadamente, indicando que en las condiciones experimentales estándar utilizadas, la reacción química es el paso controlante de la velocidad y no la difusión externa.

Además, se comprobó experimentalmente cual debería ser el flujo de  $N_2O$  mínimo posible para que ocurriese la reacción de hidroxilación de benceno, ya que como es sabido, y se ha indicado con anterioridad, las bajas concentraciones de óxido nitroso son beneficiosas para evitar la formación de coque y alcanzar una alta selectividad a fenol [82], por tanto, se determinó que el menor flujo de  $N_2O$  a utilizar debería ser de  $10 \text{ mL/min}$ . Como puede observarse en la Figura VII.2.5.2 no existe control por difusión interparticular a partir de un flujo aproximado de helio de  $40 \text{ mL/min}$ , por lo que se ha trabajado en la reacción de hidroxilación de benceno con un flujo total de gases superior a este valor, siendo dicho flujo, por tanto de  $50 \text{ mL/min}$  ( $F_{He}=40 \text{ mL/min}$  y  $F_{N_2O}=10 \text{ mL/min}$ ).



**Figura VII.2.5.2.-** Efecto del flujo de gas portador (He) sobre los valores de conversión de benceno (—) y  $N_2O$  (—): (●,▲)  $F_B=0,057$  mmol/min,  $F_{N_2O}=0,208$  mmol/min; (●,▲)  $F_B=0,113$  mmol/min,  $F_{N_2O}=0,41$  mmol/min; (●,▲)  $F_B=0,168$  mmol/min,  $F_{N_2O}=0,613$  mmol/min; (●,▲)  $F_B=0,225$  mmol/min,  $F_{N_2O}=0,818$  mmol/min. Catalizador  $AlFePO(0,02)450$ ;  $T_R=350^\circ C$ ; tiempo de reacción= 30 min.

Por otra parte, la difusión de reactantes y productos a través del sistema poroso puede llegar a controlar la velocidad global de reacción, especialmente en aquellos en los que la velocidad de transformación química es muy rápida o bien cuando el catalizador es compactado en pastillas o posee un elevado tamaño de partícula. En estas condiciones los reactantes y productos tienen que recorrer distancias

considerables hasta llegar a los poros más internos del catalizador. Así pues, se ha de seleccionar un tamaño de grano lo suficientemente pequeño para que los fenómenos de transferencia de materia a través del sistema poroso, etapas 2 y 6, tengan una velocidad mayor que las etapas de transformación química. En nuestro caso, para evitar que la difusión intraparticular controle la velocidad de reacción, se han tamizado todos los sólidos sintetizados, tal y como se ha indicado en el Capítulo III, hasta obtener un tamaño de grano bastante fino, inferior a 0,149 mm.

## **VII.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN SELECTIVA DE BENCENO**

### **VII.3.1. INTRODUCCIÓN**

Las reacciones de oxidación selectiva de hidrocarburos utilizando catalizadores heterogéneos ocupan un importante lugar dentro de la química moderna ya que permite su funcionalización, dando lugar a compuestos oxigenados como alcoholes, aldehídos, ácidos o anhídridos, de gran valor en la industria química.

Dado que el proceso de oxidación es termodinámicamente favorable hacia los productos de oxidación total, dióxido de carbono y agua, la obtención de productos intermedios de oxidación, por tanto, debe llevarse a cabo bajo control cinético de la reacción y así evitar la formación de los productos termodinámicamente más estables.



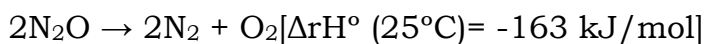
La reacción de oxidación de hidrocarburos con catalizadores heterogéneos usando oxígeno como agente oxidante, se cree que transcurre por dos rutas principales, electrófila o nucleófila, dependiendo de que se active, respectivamente, el oxígeno o el hidrocarburo. Sin activación de alguno de ellos la reacción requeriría una elevada energía de activación, en tanto que el oxígeno en su estado fundamental está en estado triplete (con los dos electrones desapareados) y la molécula de hidrocarburo se encontraría en estado singlete [83].

Oxidación electrófila: El oxígeno al adsorberse sobre la superficie del catalizador se activa pasando al estado neutro singlete o formando iones superóxido ( $O_2^-$ ) o peróxido ( $O_2^{2-}$ ), cuya inestabilidad aumentaría al incrementarse la temperatura generándose especies anión radical ( $O_2^{\bullet -}$ ). En todos los casos se trata de especies de oxígeno con un carácter electrófilo elevado, que atacarán, preferentemente, a los enlaces  $\pi$ , dando lugar a intermedios que, en las condiciones de la reacción, pueden dar lugar a la degradación del esqueleto hidrocarbonado.

Oxidación nucleófila: en esta ruta intervienen los iones óxidos de la red ( $O^{2-}$ ), que no poseen carácter oxidante pero sí nucleófilo. Estos iones se insertan en la molécula de hidrocarburo activada dando lugar al producto oxigenado. La activación del hidrocarburo se lleva a cabo en la superficie del catalizador por salida de un hidrógeno. Por tanto, esta ruta consiste en dos pasos, salida de un hidrógeno de la molécula, por acción de los cationes del catalizador, que actúan de agentes oxidantes, e inserción del oxígeno de la red en la molécula generando el producto oxigenado que es desorbido, generando una vacante en la superficie del catalizador. Estas vacantes son ocupadas por el oxígeno de la fase gaseosa, que simultáneamente oxida los cationes reducidos. Se

considera que es un mecanismo redox, dado que el paso de oxidación y el de reducción ocurren en diferentes centros. Un mecanismo de este tipo fue postulado por Mars y van Krevelen [84] para explicar la cinética de la oxidación de aromáticos con catalizadores basados en  $V_2O_5$ . Este proceso puede repetirse indefinidamente ya que transferidos los electrones y sustituido el oxígeno de la red se recupera el estado inicial del sólido.

Respecto al óxido nitroso como oxidante, hay que decir que la molécula de  $N_2O$  es muy estable a temperatura ambiente. En esta molécula asimétrica N-N-O, el orden del enlace N-N es de 2,7 y el de N-O alrededor de 1,6. Por lo tanto, este último es el más fácil de romper. La energía de activación para la fisión térmica del enlace N-O es alrededor de 250-270 KJ/mol y se requieren temperaturas superiores a los 600°C para alcanzar una conversión significativa de acuerdo a la ecuación:



La principal acción catalítica para la descomposición del protóxido y la liberación de oxígeno, puede originarse mediante la donación de carga a los orbitales antienlazantes, debilitando el enlace N-O y bajando la energía de activación y la temperatura de reacción necesarias para romper el enlace [85].

En referencia al aspecto mecanístico del óxido nitroso como oxidante, no se puede explicar por un proceso Mars y van Krevelen para la mayoría de los catalizadores. Para los sistemas zeolíticos, que son los sistemas más estudiados para la realización de la hidroxilación directa de benceno a fenol usando  $N_2O$  como oxidante, el mecanismo de oxidación ya se comentó en la introducción de este capítulo.

### V.3.2.RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

#### A) Estudio de las variables de reacción

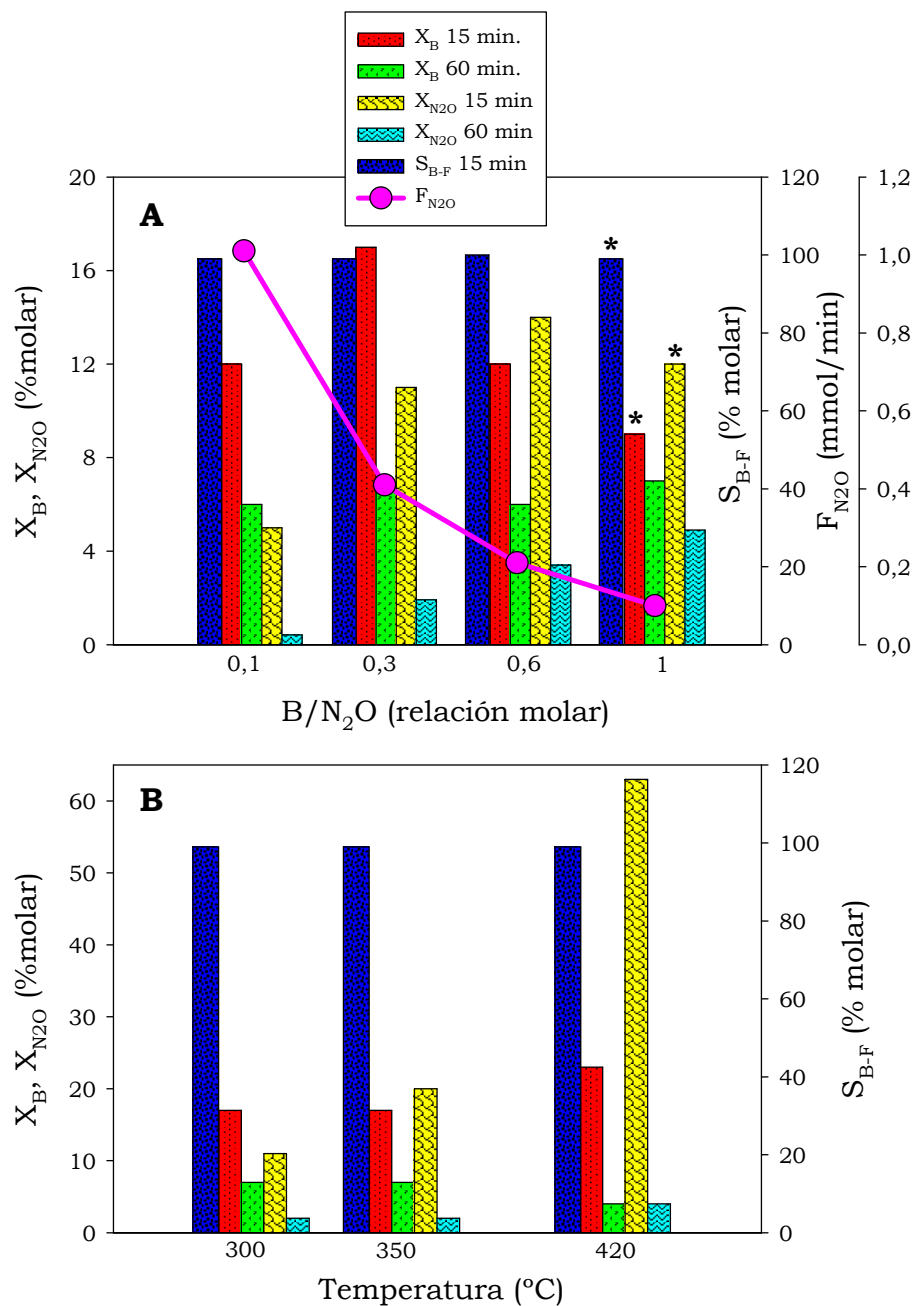
Los resultados obtenidos sobre la influencia que la relación  $B/N_2O$  y la temperatura de la reacción tienen sobre la conversión y selectividad a fenol de B y de  $N_2O$  se muestran en la Tabla VII.3.2.1. Los resultados obtenidos para el catalizador  $AlFeO(0,01)450$ . Para el resto de los catalizadores se obtienen resultados similares. Como se puede observar, para relaciones  $B/N_2O < 1$ , los valores de conversión y selectividad de benceno a fenol (casi el 100%) se mantienen, prácticamente, invariables a las diferentes concentraciones de  $N_2O$ . Por lo tanto, se puede suponer la existencia de un orden cero en relación a  $N_2O$  para la conversión de benceno. La conversión de  $N_2O$  disminuye a medida que su concentración aumenta. No obstante, la disminución en el valor de conversión de  $N_2O$ , del 11% al 5%, es de la misma magnitud que el aumento en la concentración de  $N_2O$  (de 0,41 mmol/min a 1,01 mmol/min). Por tanto, también puede suponerse un orden cero en la conversión de  $N_2O$  para valores de  $B/N_2O \leq 0.3$ . Como también se puede ver en la Tabla VII.3.2.1, un incremento de 120°C en la temperatura no tuvo casi ningún efecto sobre la conversión del benceno (17-23%) y la selectividad del fenol (99%) aunque tuvo efecto sobre la conversión de  $N_2O$  (11-63%). Estos resultados podrían explicarse debido a la formación de coque, que tendría lugar preferentemente al principio de la reacción, y se acentuaría conforme la temperatura de reacción aumenta. Por otro lado, investigaciones acerca del efecto de diferentes relaciones molares  $B/N_2O$  en la deposición de coque usando zeolitas Fe-ZSM-5 como catalizador para esta reacción [61]. Indican que la deposición de coque disminuye conforme la relación molar de  $B/N_2O$  aumenta en la reacción. La deposición de coque aumenta rápidamente

cuando la concentración de  $N_2O$  aumenta y la relación molar de  $B/N_2O$  es inferior a 7, mientras que aumenta menos rápidamente cuando  $B/N_2O$  es de mayor de 7. Por tanto, el aumento del contenido de benceno en la reacción ocasiona la disminución de la deposición de coque sobre el catalizador, especialmente a bajas relaciones molares de  $B/N_2O$ . De hecho, después de 1 hora de reacción, los valores de conversión caen drásticamente, en especial a la temperatura más alta,  $420^{\circ}C$ . Por lo tanto, los valores de conversión del benceno y de  $S_B$  deberían ser más alto y más bajo, respectivamente, de los que se muestran en la Tabla VII.3.2.1, si el coque formado hubiese sido tenido en cuenta. En la Figura VII.3.2.1, se muestran representados los datos de la Tabla VII.3.2.1.

**Tabla VII.3.2.1.-**Valores de conversión de benceno ( $X_B$ ) y  $N_2O$  ( $X_{N_2O}$ ) y selectividad a fenol ( $S_{B-F}$ ) obtenidos a diferentes relaciones molares B/ $N_2O$ , temperaturas de reacción y tiempos de reacción.  $F_B=1,13 \cdot 10^{-4}$ ;  $W=0,2$  g; Catalizador:  $AlFePO(0,02)450$ .

B/ $N_2O$ (relación molar)	$F_{N_2O}$ (mmol/min)	T (°C)	$X_B$ (%mol)		$S_{B-F}$ (%mol)		$X_{N_2O}$ (%mol)	
			15 min	60 min	15 min	60 min	15 min	60 min
1	0,10	300	9 <sup>a</sup>	7	99 <sup>a</sup>	100	12 <sup>a</sup>	7
0,6	0,21	300	12	6	100	100	14	3
0,3	0,41	300	17	7	99	97	11	2
0,1	1,01	300	12	6	99	98	5	1
0,3	0,41	350	17	7	99	98	20	2
0,3	0,41	420	23	4	99	98	63	4

(<sup>a</sup>) Tiempo de reacción: 30 min.



**Figura VII.3.2.1.-** Valores de conversión de benceno ( $X_B$ ) y  $N_2O$  ( $X_{N_2O}$ ) y selectividad a fenol ( $S_{B-F}$ ) obtenidos a A) diferentes relaciones molares B/ $N_2O$  y tiempos de reacción,  $T_R=300^\circ C$  y B) diferentes temperaturas de reacción, relación molar B/ $N_2O=0,3$ ,  $F_{N_2O}=0,41$  mmol/min; para un  $F_B=1,13 \cdot 10^{-4}$  mol/min;  $W=0,2$  g; Catalizador:  $AlFePO(0,02)450$ . (\*) 30 min.

## **B) Comportamiento Catalítico**

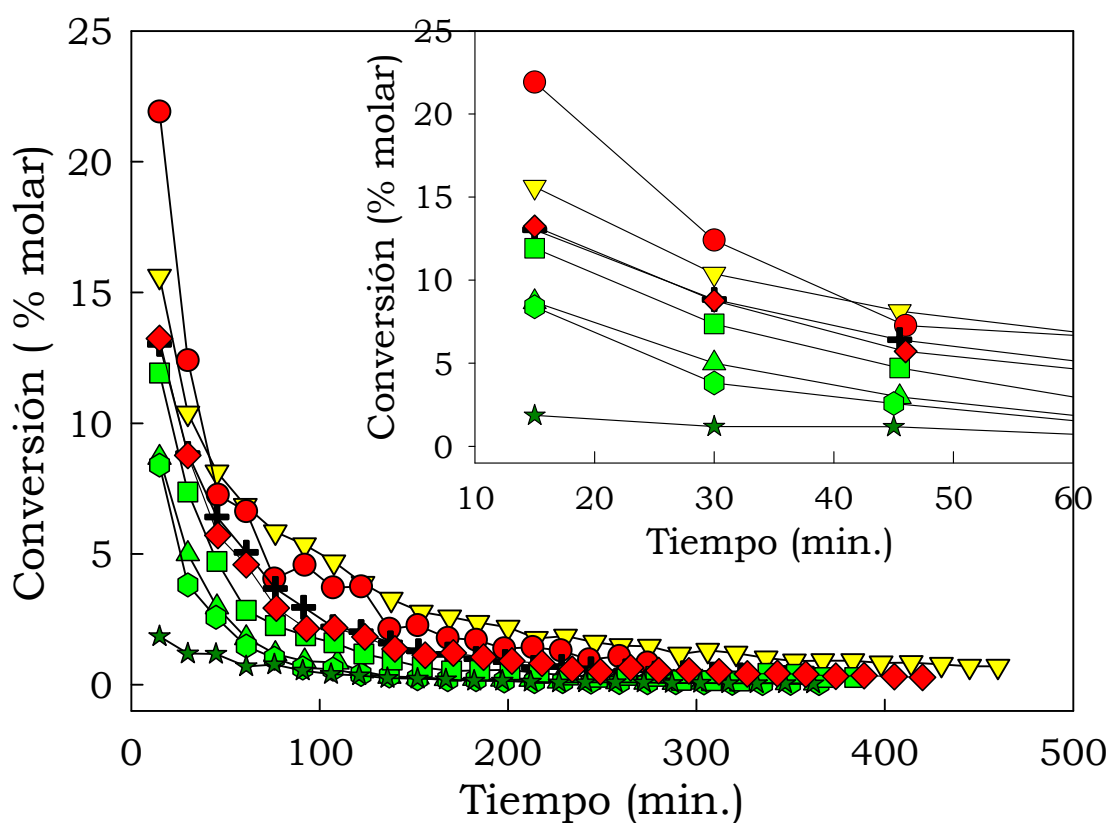
En las condiciones experimentales estudiadas, los productos obtenidos a partir del benceno fueron fenol e hidroquinona, y  $N_2$  a partir de  $N_2O$ . No se detectaron  $CO_2$ ,  $CO$  ni  $O_2$ . Vale la pena mencionar que en todos los catalizadores, al principio de la reacción, es decir, a los cinco minutos en reacción, no se detectaron ni benceno ni sus productos en el análisis de los efluentes provenientes del reactor, y los catalizadores se ennegrecieron ligeramente debido a la formación de coque, probablemente por polimerización del fenol formado, lo que indica que la formación del mismo se produce desde los primeros instantes de la reacción.

Una característica general de todos los catalizadores estudiados es la severa desactivación que sufren bajo las presentes condiciones experimentales, como puede verse en la Figura VII.3.2.2, de la misma manera que ocurre con otros sistemas catalíticos investigados para esta reacción, tal como hemos indicado en la Introducción. Los catalizadores más activos mostraron una mayor velocidad de desactivación y de hecho, después de 2 h de reacción, la conversión de benceno llegó a ser  $\leq 5\%$  molar (Figura VII.3.2.2).

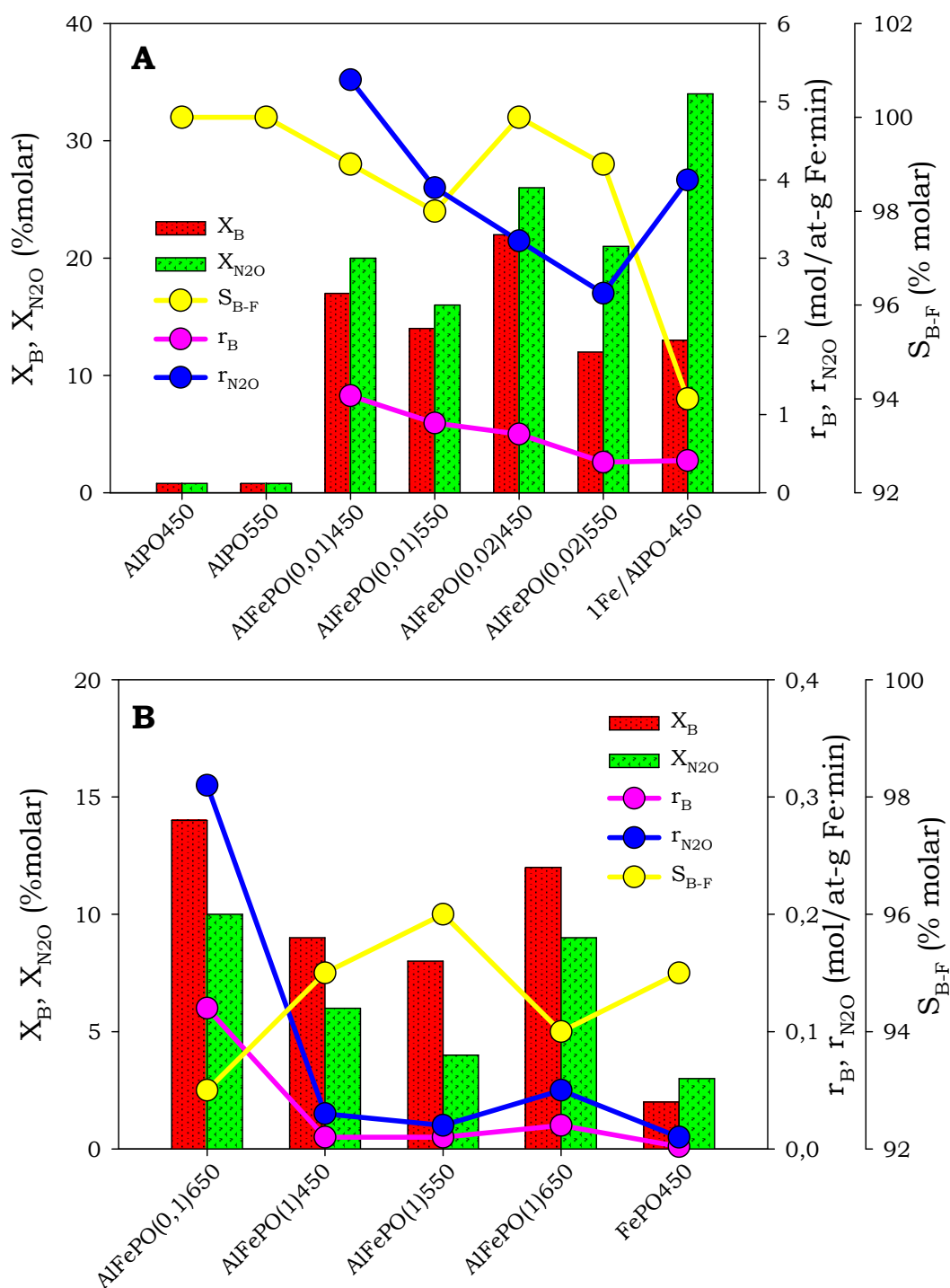
**Tabla VII.3.2.2.-**Datos de reacción (X-conversión, S-selectividad, velocidad de conversión de benceno,  $r_B$ ; velocidad de conversión de óxido nitroso,  $r_{N_2O}$ ) a tiempo de reacción de 15 minutos y condiciones estándar de los sistemas coprecipitados

Catalizador	$X_B$ (% molar)	$S_{B-F}$ (% molar)	$r_B$ mol/at-g Fe min)	$X_B$ (% molar)	$r_{N_2O}$ (mol/at-g Fe min)
AlFePO(0,01)450	17	99	1,24	20	5,28
AlFePO(0,01)550	14	98	0,89	16	3,90
AlFePO(0,02)450	22	100	0,75	26	3,22
AlFePO(0,02)550	12	99	0,39	21	2,55
AlFePO(0,1)650	14	93	0,12	10	0,31
AlFePO(1)450	9	95	0,01	6	0,03
AlFePO(1)550	8	96	0,01	4	0,02
AlFePO(1)650	12	94	0,02	9	0,05
AlPO450	<1	100	-	<1	-
AlPO550	<1	100	-	<1	-
FePO450	2	95	0,002	3	0,01





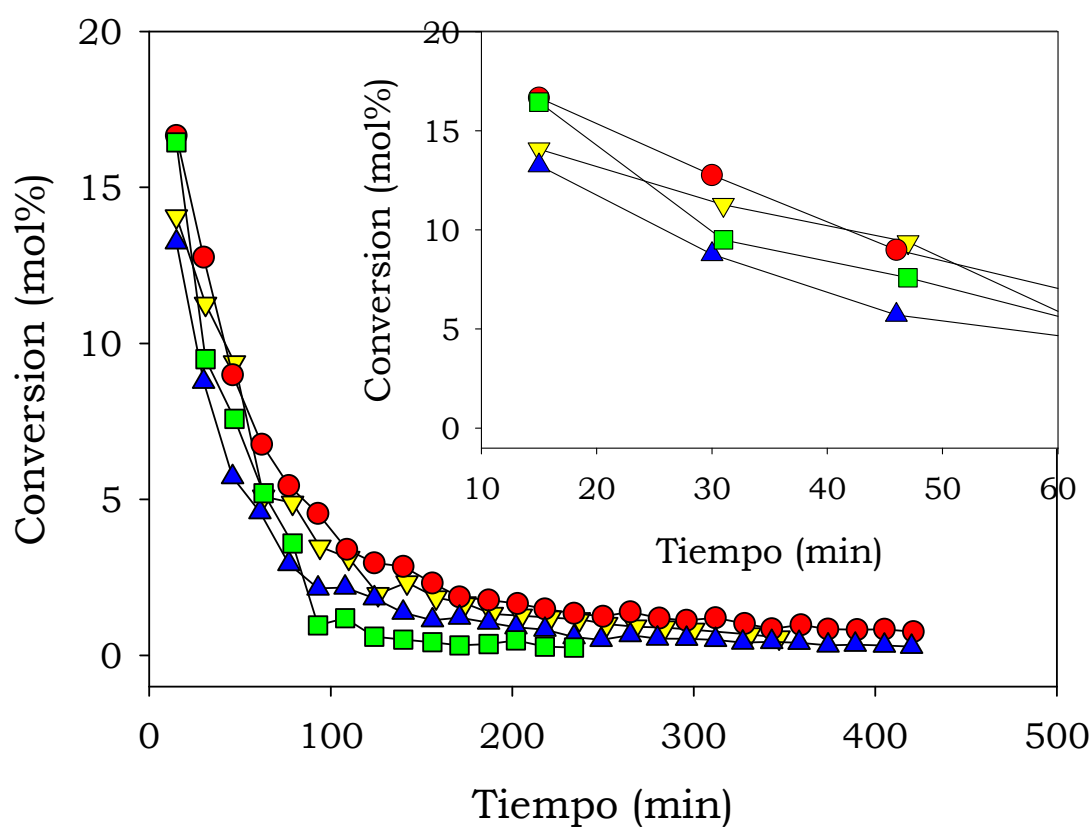
**Figura VII.3.2.2.-** Valores de conversión de benceno en función del tiempo de reacción en condiciones estándar [ $F_B=0,113$  mmol/min; relación molar B/ $N_2O=0,3$ ;  $W=0,2$  g;  $F_{He}=40$  cm<sup>3</sup>/min;  $T=350^\circ\text{C}$ ]: ( $\nabla$ ) AlFePO(0.01)450; ( $\bullet$ ) AlFePO(0.02)450; ( $\blacklozenge$ ) 1Fe/AlPO-450; ( $\oplus$ ) AlFePO(0.1)650; ( $\blacktriangle$ ) AlFePO(1)450; ( $\blacklozenge$ ) AlFePO(1)550; ( $\blacksquare$ ) AlFePO(1)650; ( $\star$ ) FePO450.



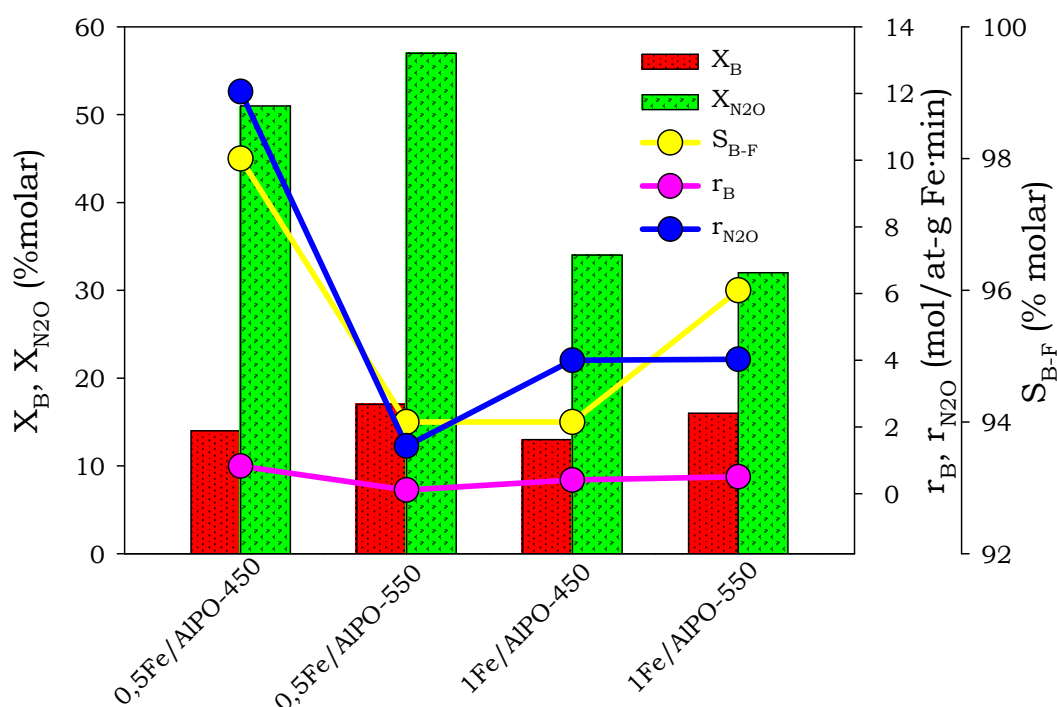
**Figura VII.3.2.3.-** Representación de los valores de  $X_B$ ,  $X_{N_2O}$ ,  $S_{B-F}$ ,  $r_B$  y  $r_{N_2O}$  a tiempo de reacción 15 min. en condiciones estándar para A) sistemas AlPO y mixtos de menor y B) mayor contenido en hierro.

**Tabla VII.3.2.3.-**Datos de reacción (X-conversión, S-selectividad, velocidad de conversión de benceno,  $r_B$ ; velocidad de conversión de óxido nítrico,  $r_{N_2O}$ ) a tiempo de reacción de 15 minutos y condiciones estándar de los sistemas soportados

Catalizador	$X_B$ (% molar)	$S_{B-F}$ (% molar)	$r_B$ mol/at-g Fe min)	$X_B$ (% molar)	$r_{N_2O}$ (mol/at-g Fe min)
0,5Fe/AlPO-450	14	98	0,83	51	12,06
0,5Fe/AlPO-550	17	94	0,11	57	1,43
1Fe/AlPO-450	13	94	0,41	34	4,00
1Fe/AlPO-550	16	96	0,51	32	4,03



**Figura VII.3.2.4.-** Valores de conversión de benceno en función del tiempo de reacción en condiciones estándar [ $F_B=0,113$  mmol/min; relación molar B/ $N_2O=0,3$ ;  $W=0,2$  g;  $F_{He}=40$  cm<sup>3</sup>/min;  $T=350^\circ\text{C}$ ]: (▼) 0,5Fe/AlPO-450; (●) 0,5Fe/AlPO-550; (▲) 1Fe/AlPO-450; (■) 1Fe/AlPO-450.



**Figura VII.3.2.5.-** Representación de los valores de  $X_B$ ,  $X_{N_2O}$ ,  $S_{B-F}$ ,  $r_B$  y  $r_{N_2O}$  a tiempo de reacción 15 min. en condiciones estándar para sistemas soportados.

Los valores de conversión de benceno y selectividad a fenol y de  $N_2O$  obtenidos al inicio de la reacción para los sistemas coprecipitados y soportados (Figuras VII.3.2.2, VII.3.2.3, VII.3.2.4 y VII.3.2.5, y Tablas VII.3.2.2, VII.3.2.3, respectivamente) indican el papel decisivo del hierro, junto con el aluminio, en el comportamiento catalítico de los fosfatos. Prueba de ello son los valores más altos de conversión (y rendimiento a fenol) obtenidos para los fosfatos binarios, en comparación con los fosfatos simples y la mayor capacidad de FePO para producir fenol que AlPO, cuya actividad es prácticamente insignificante. Además, una disminución en la cantidad de hierro en los sistemas hace más activos y selectivos a los catalizadores. Así, el

catalizador  $\text{AlFePO}(0,02)450$  (1% en peso de Fe) mostró el valor de conversión más alto ( $X=22\%$ ) con un  $S_{B-F}=100\%$  equivalente a una productividad del fenol de  $0,7 \text{ gFenol/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ . Estos valores son comparables a los que muestran las zeolitas Fe-MFI [25,29,30,82]. El sistema con el contenido de Fe más bajo  $\text{AlFePO}(0,01)450$  (0,5% en peso), también muestra buen comportamiento catalítico ( $X=17\%$  y  $S_{B-F}=99\%$ ), exhibiendo en realidad la velocidad de conversión de benceno más alta,  $1,24 \text{ mol/at-g Fe min}$  (Tabla VII.3.2.2). Este valor es de 10 y 100 veces más alto que los valores mostrados por los sistemas con un contenido de hierro superior  $\text{AlFePO}(0,1)650$  y  $\text{AlFePO}(1)450$ , respectivamente. Sin embargo, el sistema obtenido por impregnación,  $1\text{Fe}/\text{AlPO}-450$ , presenta menores valores de conversión y selectividad a fenol ( $X=13\%$  y  $S_{B-F}=94\%$ ) que el correspondiente sistema obtenido por coprecipitación, lo mismo le ocurre al sistema soportado  $0,5\text{Fe}/\text{AlPO}-450$  ( $X=14\%$  y  $S_{B-F}=98\%$ ), no obstante, los sistemas soportados calcinados a  $550^\circ\text{C}$  presentan mayores valores de conversión a fenol que sus homólogos coprecipitados, aunque menores valores de selectividad a fenol que éstos:  $0,5\text{Fe}/\text{AlPO}-550$  ( $X=17\%$  y  $S_{B-F}=94\%$ ),  $1\text{Fe}/\text{AlPO}-550$  ( $X=16\%$  y  $S_{B-F}=96\%$ ). A diferencia del contenido de Fe, la influencia del tratamiento térmico es menos significativa en los sistemas coprecipitados. Así, conforme aumenta la temperatura de calcinación, tiene lugar una disminución moderada del rendimiento a fenol en los sistemas con el menor contenido de hierro (18% para  $\text{AlFePO}(0,01)$  y 45% para  $\text{AlFePO}(0,02)$ ), mientras que se observó un aumento moderado en el fosfato binario con el contenido de hierro más alto  $\text{AlFePO}(1)$  calcinado a  $650^\circ\text{C}$  (25% y 33% respecto a  $\text{AlFePO}(1)450$  y  $\text{AlFePO}(1)550$ ). Respecto a los sólidos soportados, se produce un aumento moderado del rendimiento a fenol en los sistemas calcinados a  $550^\circ\text{C}$  respecto a los correspondientes sistemas soportados calcinados a

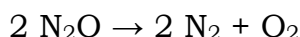
450°C, de un 18% para los sistemas 0,5Fe/AlPO y de un 19% para 1Fe/AlPO.

Por lo que respecta a la conversión de  $N_2O$ , los catalizadores más activos en la producción de fenol también muestran una mayor capacidad de conversión de  $N_2O$  (Tablas VII.3.2.2 y VII.3.2.3 y Figuras VII.3.2.3 y VII.3.2.5). No obstante, la velocidad de conversión de  $N_2O$  es superior a la velocidad de conversión del benceno, sobre todo para los sistemas soportados, principalmente para los sistemas 0,5Fe/AlPO-450, 0,5Fe/AlPO-550 y 1Fe/AlPO-450, la cual fue 14, 13 y 10 veces aproximadamente mayor. Esto podría explicarse por la participación de  $N_2O$  en la formación de coque [30,82]. Respecto a la selectividad a fenol, todos los sistemas coprecipitados de menor contenido en hierro, presentan igual o mayor valor respecto a sus homólogos soportados.

De acuerdo con los resultados anteriores, las especies de hierro altamente dispersas, que existen en los sistemas binarios con contenidos de hierro más bajos, AlFePO(0,01) y AlFePO(0,02), son más eficaces en la conversión de benceno a fenol que las especies de hierro asociadas presentes en el sistema binario con el más alto contenido de hierro, AlFePO(1), y en el fosfato de hierro. Estos resultados son similares a los obtenidos por Wang et al. [31] en la oxidación selectiva de metano con  $N_2O$  en catalizadores de fosfato de hierro soportado sobre MCM-41. Por lo tanto, las especies aisladas en las que el Fe está en coordinación tetraédrica y octaédrica con tetraedros  $PO_4$  y/o  $AlO_4$  parecen ser las especies activas. De ellas, las que están en coordinación octaédrica son probablemente las más activas, lo que explicaría la menor actividad exhibida por los sistemas calcinados a 550°C AlFePO(0,01) y AlFePO(0,02) en los cuales predominan las especies de hierro aisladas en coordinación tetraédrica, de acuerdo a los resultados

de espectroscopia de UV. Por otra parte, una mayor coordinación de hierro implicaría una probabilidad más elevada de coordinación con especies de aluminio que favorecerían la reducción de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ . Estas especies de hierro reducirían luego el  $\text{N}_2\text{O}$ , conduciendo a la formación de  $\text{N}_2$  y de oxígeno activo responsable de la hidroxilación del benceno. Estos resultados corroboran los indicados acerca de la importancia del aluminio en el comportamiento catalítico de las zeolitas Fe-MFI en la hidroxilación del benceno [29,30] y de FePO soportado en MCM-41 en la hidroxilación de metano [31].

Por otra parte, también se estudió la capacidad de los sistemas catalíticos de descomponer al protóxido según la reacción:



Así pues, para comprobar si el catalizador intervenía en la descomposición del protóxido, se planteó realizar la descomposición térmica del  $\text{N}_2\text{O}$  en el intervalo de 280-400°C, en presencia del sistema  $\text{AlFePO}(0,02)450$ , en las condiciones siguientes:  $F_{\text{B}} = 0 \text{ mL/h}$ ,  $F_{\text{N}_2\text{O}} = 10 \text{ mL/min}$ ,  $F_{\text{He}} = 40 \text{ mL/min}$ ,  $T_{\text{Reactor}} = 280, 320, 360 \text{ y } 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{cc}} = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $W = 0,2 \text{ g}$ . Cada vez que se cambiaba de temperatura, se pasaba a alimentación ( $F_{\text{B}} = 0 \text{ mL/h}$ ,  $F_{\text{N}_2\text{O}} = 0 \text{ mL/min}$ ,  $F_{\text{He}} = 40 \text{ mL/min}$ ,  $T_{\text{cc}} = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $W = 0,2 \text{ g}$ . Cuando se alcanzaba la temperatura deseada en el reactor, se pasaba de nuevo a reacción y a los 2 min. se analizaba).

El resultado obtenido fue que no se observó la descomposición catalítica del protóxido en el intervalo de temperatura 280-400°C.

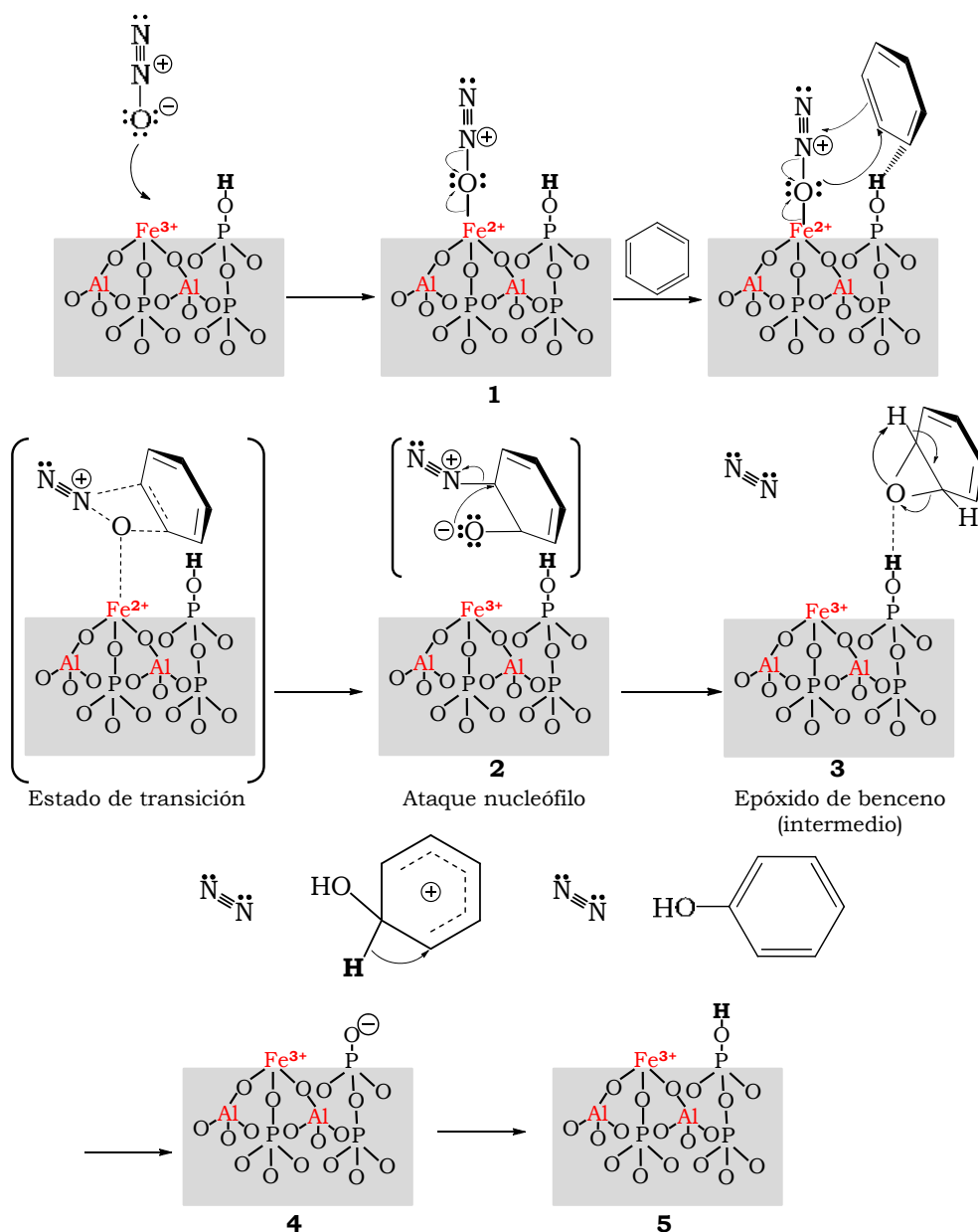
También, se han realizado una serie de experiencias cuya finalidad es evaluar la influencia del orden en el que se suministraban



los reactantes en la reacción y comprobar con ello, si el benceno y el  $N_2O$  competían por los mismos centros activos del catalizador. En dichos experimentos, llevados a cabo en condiciones estándar con el sistema catalítico que ha exhibido un mejor comportamiento catalítico ( $AlFePO(0,02)450$ ), se observó que se formaba fenol tanto si se absorbía  $N_2O$  primero, seguido de benceno como si se absorbía benceno antes de  $N_2O$ , lo cual sugiere que los centros sobre los que se adsorben cada reactante son distintos.

En base a los resultados obtenidos en la reacción de oxidación selectiva de benceno, proponemos el mecanismo, mostrado en la Figura VII.3.2.6, para la formación de fenol. Según dicho mecanismo, la molécula de protóxido se adsorbería sobre un centro ácido de Lewis  $Fe^{3+}$ , reduciéndose a  $Fe^{2+}$  por la cesión de un electrón por parte del oxígeno del protóxido (paso 1). Posteriormente, se produciría la coordinación de la molécula de  $N_2O$  con una molécula de benceno previamente adsorbida sobre un centro ácido, preferentemente tipo Brønsted, dando lugar a un estado de transición, que evolucionaría hacia la formación de un epóxido y una molécula de  $N_2$  por ataque nucleófilo del oxígeno del fenolato sobre el carbono unido al nitrógeno (oxidándose el  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$ ) (paso 2), obteniéndose como resultado, la formación de un intermedio de reacción (paso 3) que evolucionaría con la pérdida de nitrógeno y la formación de un epóxido (epóxido de benceno). La apertura del epóxido, favorecida por los centros ácidos tipo Brønsted, daría como resultado, la formación de un ion arenio (paso 4), que finalmente evolucionaría hasta la formación de fenol (paso 5). Este mecanismo propuesto, implicaría la necesaria participación de las dos moléculas ( $B$  y  $N_2O$ ), así como la presencia de especies de hierro en estado de oxidación  $3+$ , no siendo necesaria la presencia de especies ferrosas, como indican la mayoría de los mecanismos propuestos en la

bibliografía para otros catalizadores, sólo es necesario que el proceso de reducción-oxidación ( $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ ) se produzca fácilmente, a lo que contribuye la presencia de especies  $\text{Al}^{3+}$ .



**Figura VII.3.2.6.-** Mecanismo propuesto para la reacción de hidroxilación de benceno a fenol catalizada por sistemas basados en Al-Fe-P-O.

Este mecanismo que aquí proponemos, es similar a otros propuestos para zeolitas H-[Al]-ZSM-5 [87].

## **VII.4. ESTUDIO DE LA DESACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES**

### **VII.4.1. DESACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES POR FORMACIÓN DE COQUE**

La desactivación de un catalizador, es decir, la pérdida con el tiempo de la actividad catalítica y/o selectividad, es un problema habitual que causa gran preocupación en la práctica de los procesos catalíticos industriales. Los costes para la industria de la sustitución del catalizador desactivado y la total suspensión de proceso de producción, es de miles de millones de dólares por año. Los intervalos de tiempo para la desactivación de un catalizador varían considerablemente, por ejemplo, en el caso de catalizadores de craqueo, el tiempo de vida útil del catalizador puede ser del orden de segundos,

mientras que en la síntesis de amoníaco, los catalizadores de hierro pueden durar 5-10 años. Sin embargo, es inevitable que todos los catalizadores decaigan en su actividad. La formación de depósitos de coque en la superficie de un catalizador, es una de las principales causas que conducen a la desactivación del mismo en muchos procesos de oxidación de hidrocarburos.

Si bien la desactivación del catalizador es inevitable para la mayoría de los procesos, algunas de sus consecuencias drásticas inmediatas, se pueden evitar, posponer, o incluso invertirse. Por lo tanto, los problemas de desactivación (es decir, la extensión, la velocidad y la reactivación) afectan enormemente a la investigación, desarrollo, diseño y puesta en práctica de los procesos comerciales. En consecuencia, hay una considerable motivación para entender y tratar la desactivación catalítica. Durante las últimas tres décadas, la ciencia de la desactivación del catalizador ha ido en constante desarrollo, mientras que la literatura que aborda este tema se ha ampliado considerablemente para incluir libros, estudios exhaustivos, actas de simposios internacionales, números de revistas de actualidad, y más de 20.000 patentes en Estados Unidos durante el período de 1976-2013 [88]. Esta área de investigación, proporciona una información fundamental para el diseño de procesos industriales, el diseño de catalizadores estables, y el desarrollo de procesos para evitar la desactivación del catalizador.

Los mecanismos de desactivación de un catalizador sólido son muchos; sin embargo, se pueden agrupar en seis mecanismos intrínsecos a la desactivación del catalizador: (1) envenenamiento, (2) el ensuciamiento, (3) la degradación térmica, (4) la formación de compuestos de vapor y/o lixiviación acompañados de transporte desde

la superficie del catalizador o de las partículas, (5) las reacciones de vapor-sólido y/o sólido-sólido, y (6) de desgaste/trituración. Los mecanismos de 1, 4, y 5 son de naturaleza química, mientras que 2 y 6 son mecánicos, las causas de la desactivación son básicamente tres: química, mecánica y térmica. Cada uno de los seis mecanismos básicos se define brevemente en la Tabla VII.4.1.1

**Tabla VII.4.1.1.-** Mecanismos de desactivación de los catalizadores.

<b>Mecanismo</b>	<b>Tipo</b>	<b>Breve definición/descripción</b>
Envenenamiento	Químico	Quimisorción fuerte de las especies en los centros catalíticos que bloquean sitios para la reacción catalítica
Ensuciamiento	Mecánico	Deposición física de especies implicadas en la reacción sobre la superficie catalítica y en los poros del catalizador.
Degradación térmica, y sinterización	Térmico Térmico/Químico	Pérdida inducida térmicamente del catalizador, área de soporte, y reacciones de la fase activa del soporte.
Formación de un gas	Químico	Reacción del catalizador con la fase gaseosa para producir un compuesto volátil
Reacciones Gas-sólido y sólido-sólido	Químico	Reacción de la fase vapor, el soporte o promotores con la fase catalítica para producir una fase inactiva
Abrasión/trituración	Mecánico	Pérdida de material catalítico debido a la abrasión; pérdida de área superficial interna debido a la trituración mecánica inducida de la partícula de catalizador

Los posibles efectos en el funcionamiento de un catalizador debidos al ensuciamiento por formación de coque pueden ser: (1) Quimisorción fuerte en forma de monocapa o físicamente adsorbido en

multicapas; en ambos casos se bloquea el acceso de los reactivos a los centros activos de la superficie del catalizador, (2) encapsulamiento total de las partículas de metal (catalizadores soportados), de ese modo se desactivan por completo esas partículas, y (3) el bloqueo de micro y mesoporos que impide el acceso de los reactivos dentro de estos poros del catalizador. Por último, en casos extremos, se pueden acumular filamentos de carbono en los poros pudiendo provocar la fractura del material, e incluso la desintegración del catalizador y el taponamiento del reactor.

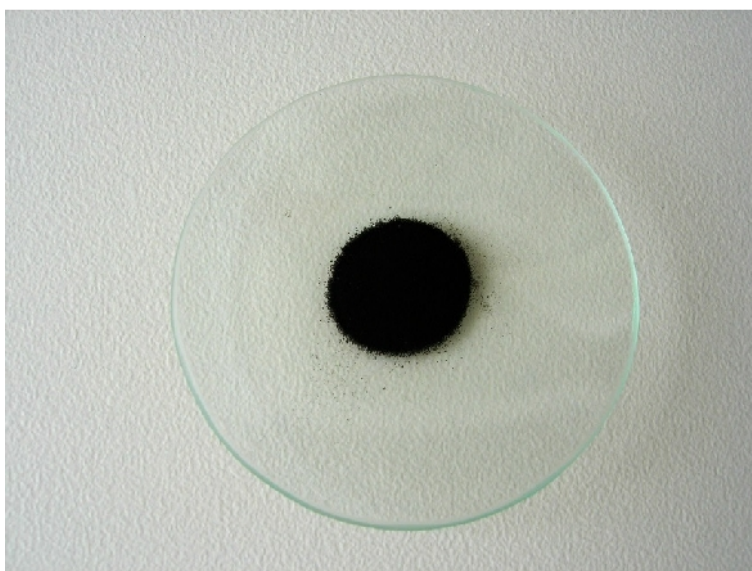
En las reacciones en las que intervienen hidrocarburos, el coque se puede formar en la fase gaseosa, como consecuencia de reacciones de craqueo, normalmente, de olefinas o hidrocarburos aromáticos, con precursores de coque (normalmente olefinas o aromáticos), catalizadas por centros ácidos que producen reacciones en cadena, generando aromáticos polinucleares, que se condensan en forma de coque en la superficie del catalizador. Debido a la alta estabilidad de los carbocationes polinucleares formados en esas reacciones, la cantidad de coque puede continuar creciendo en la superficie durante un tiempo relativamente largo antes de que ocurra una reacción de terminación. Las reacciones de coquización en los procesos que implican hidrocarburos pesados son muy complejas; se pueden formar diferentes tipos de coque, que pueden variar en composición, teniendo una amplia gama de reactividad con el oxígeno y el hidrógeno, dependiendo del tiempo de reacción y de la temperatura a la que están expuestos, [88].

A tiempos de contacto cortos, la coquización es relativamente lenta y la desactivación se debe principalmente al envenenamiento de los centros ácidos, mientras que a tiempos de contacto largos, la coquización es mucho más rápida debido a las altas concentraciones de

precursores de coque. En estas últimas condiciones, el coque se deposita preferentemente en las aberturas de los poros exteriores y la desactivación está dominada por la obstrucción o taponamiento de dichas entradas de los poros. Además, la cantidad, estructura y localización del coque depende fuertemente del precursor a partir del cual se forma [88].

#### **VII.4.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES USADOS O COQUIZADOS**

En los sistemas catalíticos empleados en la presente Memoria, la desactivación ocurre muy rápidamente, como se indicó anteriormente, desde los primeros minutos de la reacción, adquiriendo un aspecto totalmente coquizado a las pocas horas de su uso, tal como se muestra en la Figura VII.4.2.1.



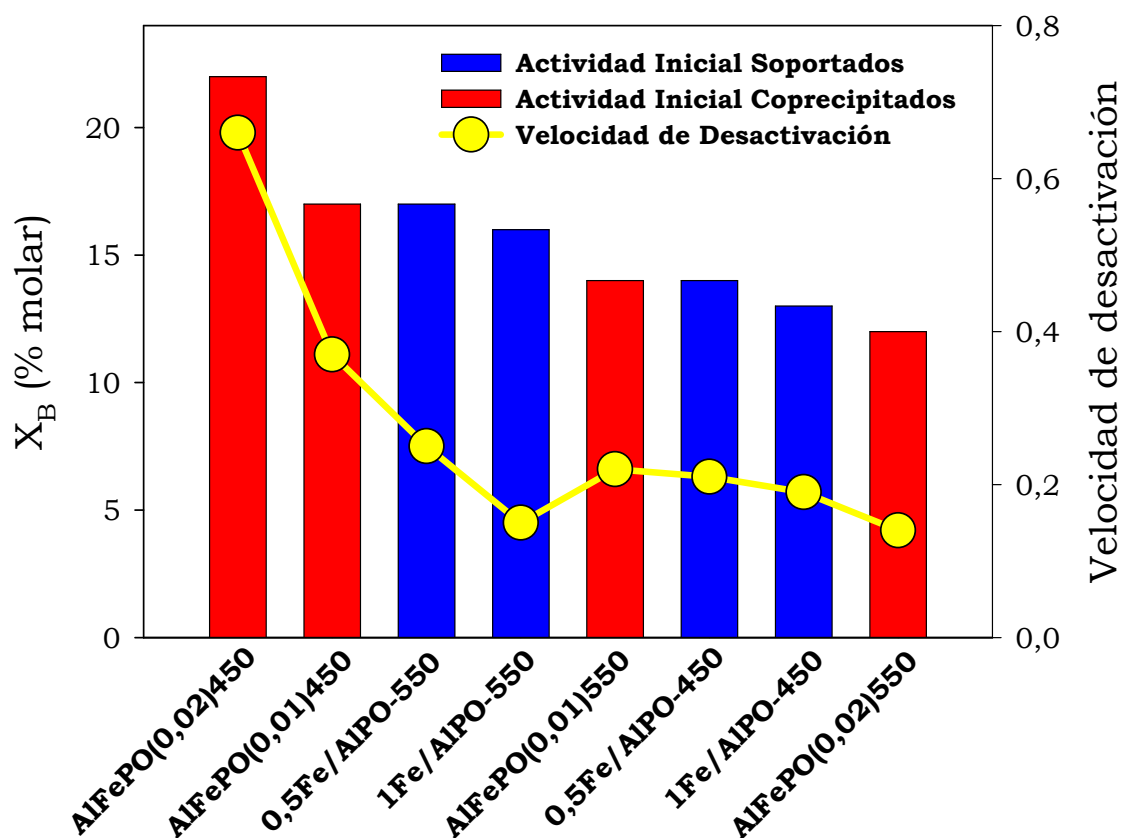
**Figura VII.4.2.1.-** Imagen del aspecto coquizado de los sistemas catalíticos después de su uso en la reacción de hidroxilación de B a F.



En base al aspecto que presentan los catalizadores después de su uso, es lógico suponer que el principal motivo de dicha desactivación es la formación de coque, y sobre todo, teniendo en cuenta que la mayoría de la literatura científica sobre los catalizadores empleados en esta reacción (principalmente zeolitas) atribuye a este hecho la pérdida de actividad catalítica de los sistemas empleados, debido al envenenamiento de los centros activos y al bloqueo de los poros por la deposición de coque sobre la superficie del catalizador. Esta formación de coque durante el proceso de oxidación, depende en gran medida de la estructura del catalizador, las condiciones de reacción y la naturaleza de los reactantes [61,89], y es considerada la principal causa de la desactivación. Los centros activos para la formación de coque, en la mayoría de los catalizadores, son los centros ácidos de Brønsted, y los principales componentes de dicho coque son hidrocarburos alquilaromáticos e hidrocarburos alquilaromáticos policíclicos, con pequeñas cantidades de aromáticos policíclicos conteniendo grupos hidroxilo [40]. Sin embargo, los resultados publicados [40], indican que el principal motivo de la desactivación de los catalizadores es la fuerte adsorción de fenol y dihidroxibenceno sobre los sitios activos de la superficie del catalizador, causando la oxidación del producto de reacción y el coquizado de los sitios activos.

No obstante, para analizar los verdaderos motivos que provocan la desactivación catalítica, ya sea la formación de coque, y/o los cambios estructurales que puedan ocurrir en los catalizadores durante su uso, se ha realizado la caracterización de los sólidos coquizados mediante DRX, espectroscopia UV-vis y espectroscopia Mössbauer. Además se han determinado las propiedades texturales de los sólidos coquizados y la cantidad de coque depositada en los sistemas catalíticos utilizados.

Por otra parte, para evaluar la resistencia a la desactivación de los sólidos estudiados, se han calculado las velocidades de desactivación de los catalizadores en los primeros instantes de la reacción (primeros 30 min.), a través de las pendientes de las rectas de regresión, obtenidas a partir de los dos primeros valores de conversión frente al tiempo de reacción, de los sólidos soportados y coprecipitados de menor contenido en hierro, los cuales, han demostrado tener un mejor comportamiento catalítico (Figura VII.4.2.2). Como se indicó anteriormente, se observa, que los catalizadores más activos en la conversión de benceno mostraron una mayor velocidad de desactivación, siendo los sistemas  $\text{AlFePO}(0,02)450$  y  $\text{AlFePO}(0,01)450$  los sistemas de mayor actividad catalítica y los que más rápido se desactivan. También se observa que los catalizadores  $\text{AlFePO}(0,01)550$  y  $0,5\text{Fe}/\text{AlPO}-550$  presentan velocidades de desactivación similares en los inicios de la reacción. En general, no aparece una tendencia clara que muestre qué sistemas son más resistentes a la desactivación en los primeros minutos de la reacción, si bien, los sistemas coprecipitados en conjunto, presentan un valor de tasas de desactivación inicial mayor que los soportados, lo que indicaría una mayor tendencia de los coprecipitados a desactivarse al inicio de la reacción, es decir, los sistemas soportados muestran una mayor resistencia a la desactivación, siendo el sistema  $1\text{Fe}/\text{AlPO}-550$  el catalizador que presenta una mayor relación valor de conversión de benceno/velocidad de desactivación, es decir, el que presenta un menor valor de velocidad de desactivación y el tercer valor más alto de  $X_B$ .



**Figura VII.4.2.2.-** Representación de la velocidad de desactivación (●) y de los valores de conversión de benceno a 15 min. de tiempo de reacción en condiciones estándar, para sistemas de menor contenido en hierro.

Por otra parte, si consideramos a todos los sistemas binarios y al FePO450 de referencia, y calculamos el porcentaje de pérdida de conversión de benceno durante la primera hora de reacción, el orden de catalizadores de mayor a menor pérdida de conversión sería el siguiente: AlFePO(1)550 (83%), AlFePO(1)450 (81%), AlFePO(1)650 (76%), AlFePO(0,02)450 (70%), 1Fe/AlPO-550 (68%), 1Fe/AlPO-450 (65%), 0,5Fe/AlPO-450 (64%), FePO450 (62%), AlFePO(0,1)650 (62%),

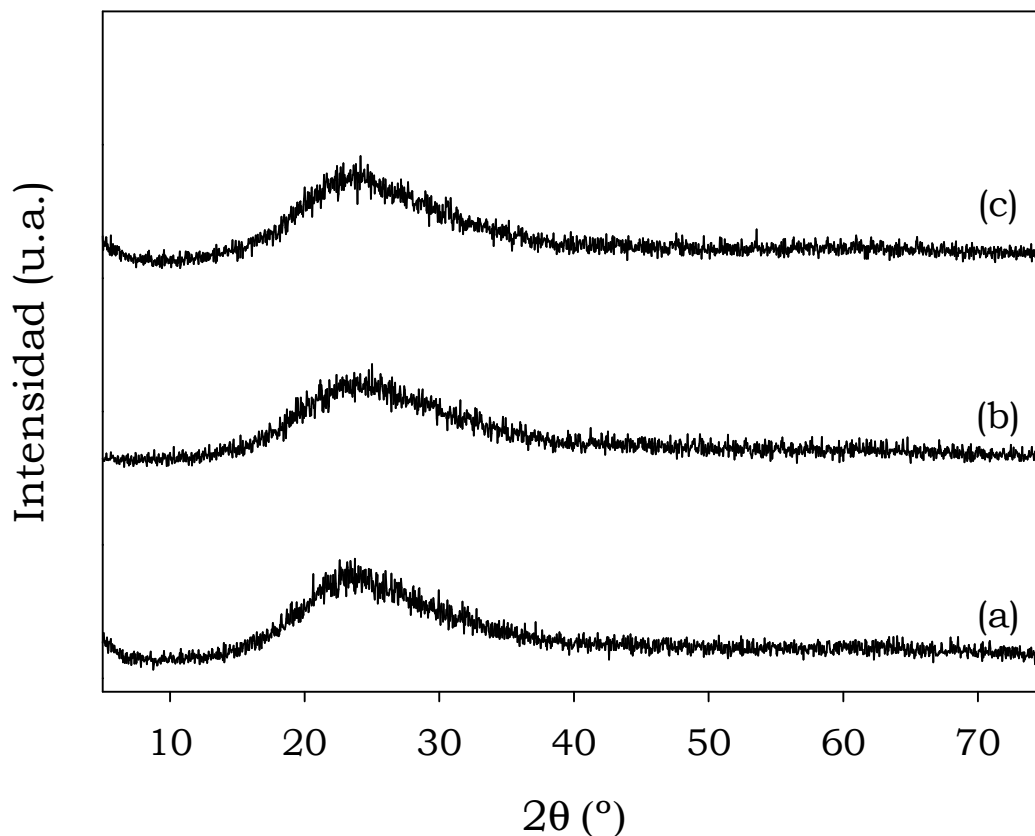
0,5Fe/AlPO-550 (59%), AlFePO(0,01)450 (58%) y AlFePO(0,01)550 (51%). Así pues, se observa que todos los sistemas tienen una pérdida de conversión de benceno superior al 50% durante la primera hora de reacción y que los sistemas que mayor pérdida de conversión sufren, durante la primera hora de reacción, son los sistemas binarios de mayor contenido en hierro, seguidos del sistema que ha presentado los mejores resultados catalíticos de  $X_B$  y  $S_{B-F}$ , AlFePO(0,02)450, seguido del resto de sistemas, que presentan valores de pérdida de conversión muy similares. Siendo la diferencia de la pérdida de conversión entre el AlFePO(0,02)450 y el sistema que menor valor de pérdida de conversión presenta, AlFePO(0,01)550, de un 19%.

Las condiciones experimentales de los análisis de caracterización de los catalizadores usados, son las mismas que las empleadas para los catalizadores frescos o sin usar, descritas en el Capítulo V.

#### **VII.4.2.1.- Difractogramas de rayos X de los catalizadores usados**

Tras la reacción de oxidación, los difractogramas de rayos-X obtenidos para cada uno de los sistemas catalíticos son prácticamente idénticos a los obtenidos para los catalizadores frescos. Esto indica que no ha habido grandes cambios apreciables en sus estructuras amorfas. Así, en los DRX de los catalizadores usados, se sigue manteniendo el carácter amorfo de los catalizadores frescos.

En la Figura VII.4.2.1.1 se muestran los difractogramas de rayos X del sistema AlFePO(0,02)450 fresco, usado y regenerado, como representante de los sistemas de bajo contenido en hierro.



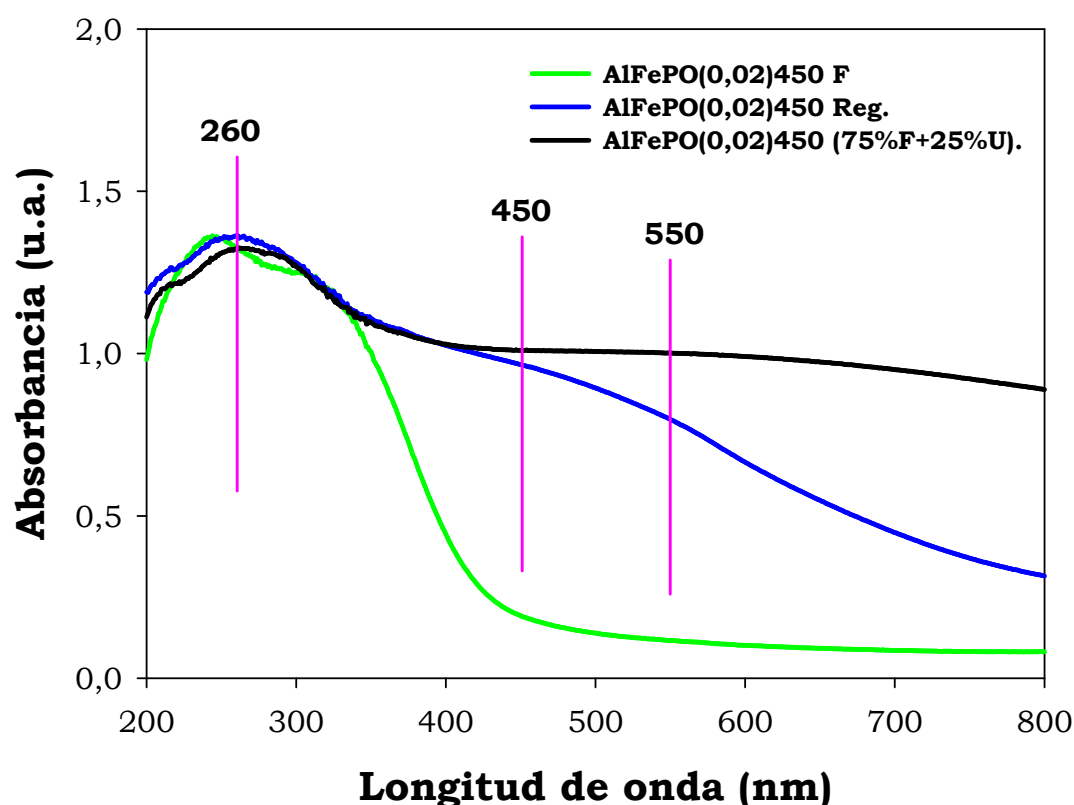
**Figura VII.4.2.1.1.-**Difractogramas de rayos X del sistema  $\text{AlFePO}(0,02)_{450}$ , a) sin usar, b) después de ser usado y c) tras su regeneración.

#### VII.4.2.2.- Espectros UV-vis de los catalizadores usados.

El análisis de los espectros UV-visible de los sólidos usados, indica que la utilización de los catalizadores en la reacción de oxidación supone cambios en la coordinación y simetría de las especies aisladas de Fe (banda ancha que aparece a 260nm), esto también sucede en

elcatalizador regenerado, y una determinada aglomeración de las especies de Fe de acuerdo a las bandas que aparecen en torno a los 450 y 550nm.

En la Figura VII.4.2.2.1, se muestran los espectros UV-vis para el sistema coprecipitado  $\text{AlFePO}(0,02)_{450}$  fresco (F), usado (U) y regenerado (Reg.). El sistema usado, ha sido necesario diluirlo con el mismo sistema fresco en una proporción 75%F+25%U para poder registrar el espectro UV-visible, ya que el color negro del catalizador coquizado impedía su realización.

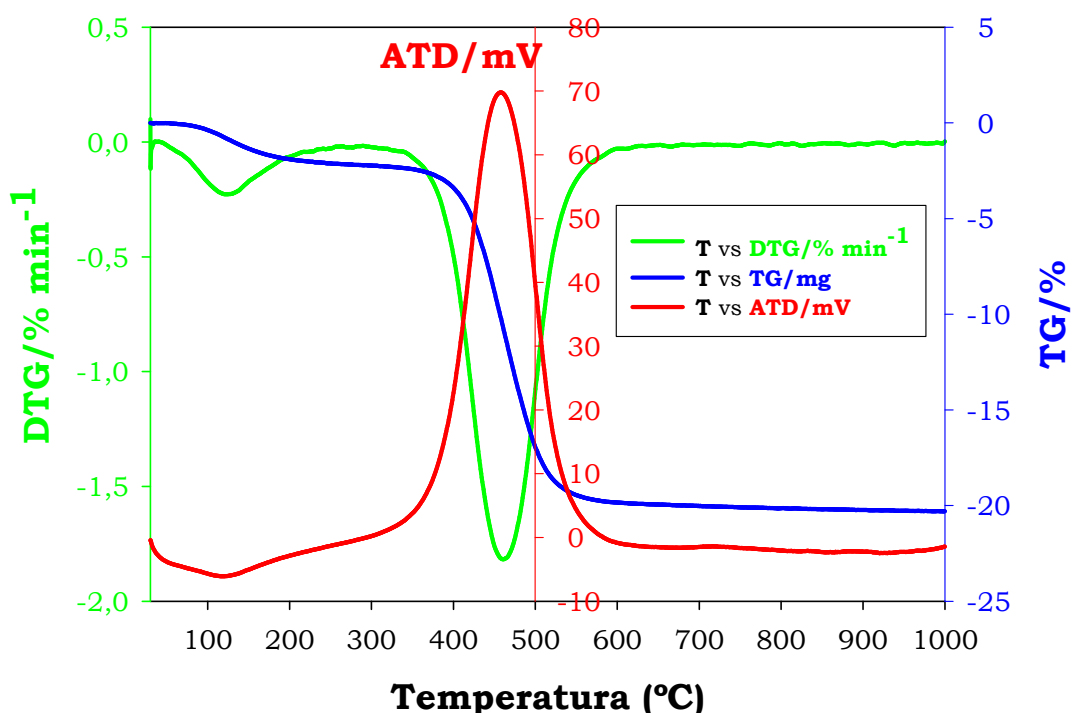


**Figura VII.4.2.2.1.-** Espectros UV-visible del sistema  $\text{AlFePO}(0,02)_{450}$ , fresco, usado y regenerado.

### VII.4.2.3.- Análisis Térmico-Gravimétrico y Térmico-Diferencial (ATG-ATD) de los catalizadores coquizados

El contenido de coque depositado se determinó mediante calentamiento del catalizador desde 30 hasta 1000°C a 10°C/min usando aire sintético como gas portador y entre 15-30 mg de catalizador usado.

Para todos los sistemas se obtuvo un perfil ATG, ATD y DTG del tipo al representado en la Figura VII.4.2.3.1, correspondiente al sistema  $\text{AlFePO}(0,02)450$ , sometido a 13h de uso en la reacción de oxidación.



**Figura VII.4.2.3.1.-** Perfil ATG, ATD y DTG obtenido para el sistema  $\text{AlFePO}(0,01)450$  después de 13 h de uso.

En todos los sistemas se obtiene una gráfica similar, con un proceso exotérmico muy intenso comprendido entre 300-600°C correspondiente a la combustión del coque formado, y la correspondiente pérdida de peso utilizada para cuantificar la cantidad de coque formado, que aparece en la Tabla VII.4.2.3.1. para los catalizadores de menor contenido en hierro, tanto coprecipitados como soportados. En la Figura VII.4.2.3.1, se representan los valores de % de coque, en función del tiempo de reacción.

**Tabla VII.4.2.3.1.-** Valores de coque formado (%), tiempo de uso (h) e intervalo de pérdida de peso en los análisis ATG, de los fosfatos simples y sistemas mixtos de menor contenido en hierro, tanto coprecipitados como soportados.

Catalizador	Tiempo de reacción total (h)	Intervalo de pérdida de peso (°C)	Coque Formado (%)
AlFePO(0,01)450	12,5	412-524	1,75
AlFePO(0,01)550	12,5	389-534	1,67
AlFePO(0,02)450	12,5	384-474	1,67
AlFePO(0,02)550	7,08	379-464	1,69
0,5Fe/AlPO-450	4,5	393-508	1,71
0,5Fe/AlPO-550	8,83	396-502	1,70
1Fe/AlPO-450	8,75	376-464	1,79
1Fe/AlPO-550	8,75	379-469	1,82



Se observa que la cantidad de coque formada en todos los sistemas analizados es similar, con independencia del tiempo de reacción, lo que indicaría que el coque se forma mayoritariamente al inicio de la reacción. Las pequeñas variaciones en los contenidos de coque entre unos sistemas y otros (entorno al 8% en el mayor de los casos) posiblemente sean debidas al mayor o menor contenido de centros ácidos de Brønsted, ya que como se indicó anteriormente, estos parecen ser los centros implicados en la formación de coque. No parece haber una tendencia clara en cuanto a la temperatura de calcinación y la formación de coque, sin embargo, se observa, que se forma más coque en los sistemas soportados de mayor contenido en hierro que en los correspondientes de menor contenido, no siguiendo esa tendencia los sistemas coprecipitados.

También se ha determinado la cantidad de coque formada para un mismo sistema catalítico ( $\text{AlFePO}(0,02)450$ ) a distintos tiempos de reacción, observándose un aumento de la cantidad de coque formado con el tiempo de reacción, Tabla VII.4.2.3.2 y Figura VII.4.2.3.2.

Se ha investigado el contenido del coque depositado en este catalizador con el tiempo de reacción a  $350^{\circ}\text{C}$ , con una relación molar  $\text{B}/\text{N}_2\text{O}=0,3$ . Se observa que la cantidad de coque depositado aumentó con el tiempo de reacción. El coque depositado aumentó rápidamente, alrededor de un 1,3% durante las primeras 2,5 horas, y luego se fue ralentizando su formación, así en las 10 horas siguientes, solo se depositó un 2,3% más.

Voorhies [40] analizó una gran cantidad de datos y estableció la “ecuación clásica de Voorhies”. Se trata de una ecuación semiempírica que muestra que el registro de la cantidad de coque

depositado sobre un catalizador es proporcional al tiempo de reacción. Esta ecuación es ampliamente utilizada, debido a su simplicidad. Sobre la base de esta ecuación, se puede cuantificar la relación entre el coque depositado en el catalizador y el tiempo de reacción. La ecuación Voorhies se muestra en la (Ec. VII.5.2.3.1):

$$C_c = K_c \cdot t^m \quad (\text{Ec. VII.5.2.3.1})$$

donde  $C_c$  (%) es la masa de coque depositado por unidad de masa de catalizador,  $K_c$  es la constante de deposición de coque, y  $t$  es el tiempo de reacción (en horas o minutos). La (Eq.VII.5.2.3.1) se puede transformar en la ecuación. (Ec.VII.5.2.3.2), aplicando logaritmos:

$$\log C_c = \log K_c + m \cdot \log t \quad (\text{Ec.VII.5.2.3.2})$$

La representación gráfica de  $\log C_c$  frente  $\log t$  es una línea recta con una pendiente  $m$ .  $K_c$  se puede calcular utilizando la intersección con el eje de abscisas. Mediante el ajuste del coque depositado con el tiempo de reacción de acuerdo con la ecuación (Ec.VII.5.2.3.2), calculamos que  $m = 0,1178$ ,  $K_c = 9,842$ , y por lo tanto, la ecuación. (Ec.VII.5.2.3.1) puede ser transformada en la ecuación (Ec.VII.5.2.3.3):

$$C_c = 9,842 \cdot t^{0,1178} \quad (\text{Ec.VII.5.2.3.3})$$

La curva ajustada obtenida usando la ecuación. (Ec.VII.5.2.3.3) concuerda bien con los datos experimentales y se muestra en la Figura VII.5.2.1.2. Así, la ecuación de Voorhies se puede utilizar para mostrar la relación entre el coque depositado en el catalizador y el tiempo de reacción cuantitativamente.

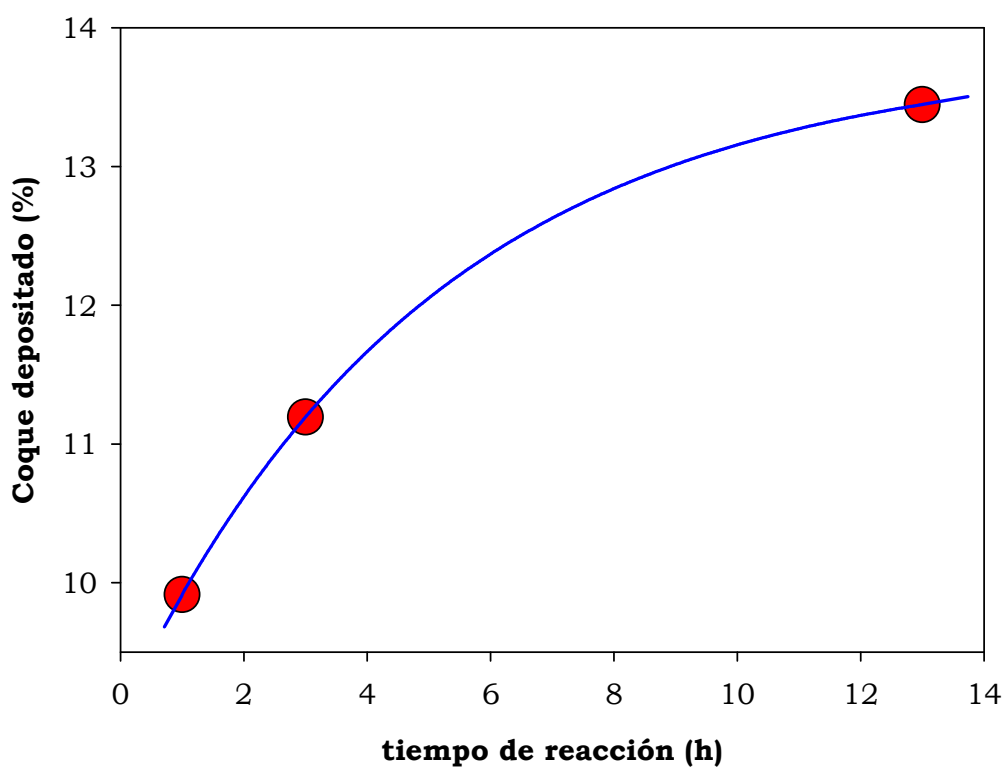
Además, cuando se aplica la derivada respecto al tiempo de la ecuación. (Ec.VII.5.2.3.1) se transforma en la (Ec.VII.5.2.3.4):

$$\frac{dC_c}{dt} = K_c \cdot m \cdot t^{m-1} = 1,1594 \cdot t^{-0,8822}$$

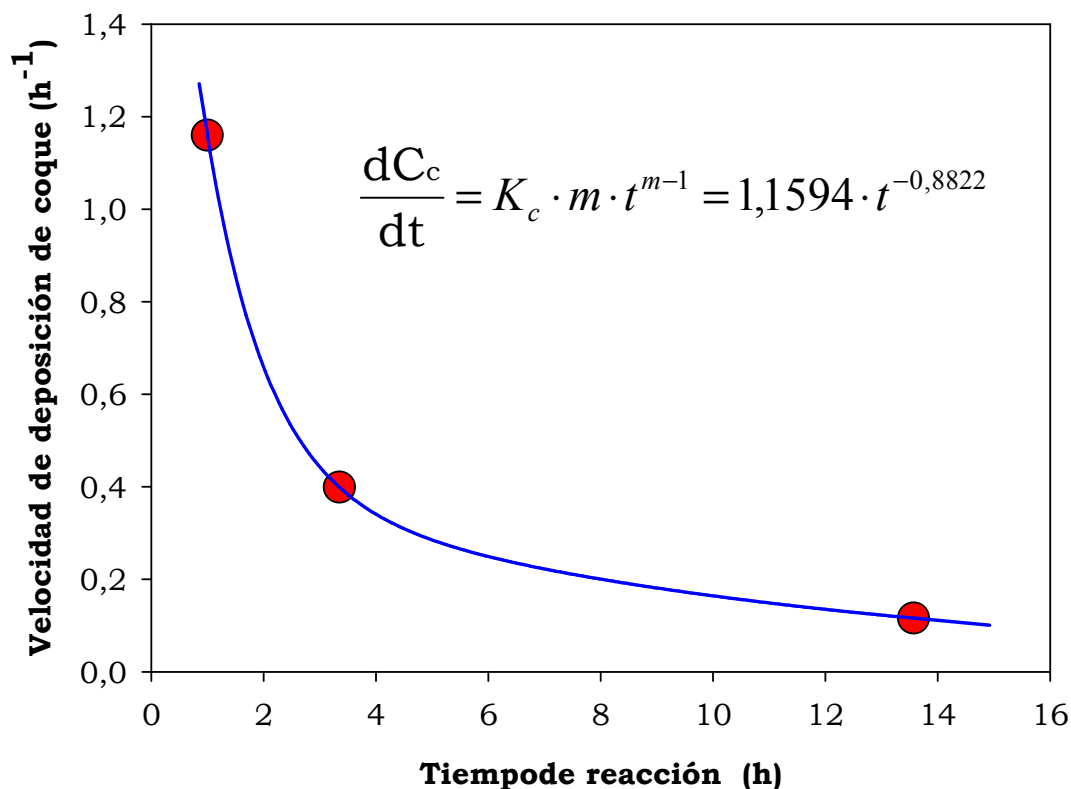
La curva obtenida usando la (Ec.VII.5.2.3.4) indica la velocidad de deposición de coque con el tiempo de reacción, como se muestra en la Figura VII.4.2.3.3. La velocidad de deposición de coque sobre el catalizador es alta durante las etapas iniciales de la reacción y disminuye con el tiempo. Una posible interpretación es que la elevada velocidad de deposición de coque inicial se debe a la deposición sobre centros ácidos fuertes. Sin embargo, con un aumento del tiempo de reacción, la cantidad de centros ácidos fuertes disminuye a medida que son cubiertos por el coque, y en consecuencia, la velocidad de deposición de coque también disminuye. Alternativamente a este proceso, el coque que se deposita sobre el catalizador podría bloquear los poros del mismo, y de este modo, inhibir la formación de especies que dan origen a la formación de coque o especies “pre-coque”, lo que conlleva a la disminución de la velocidad de coquizado [61].

**Tabla VII.4.2.3.2.-** Valores de % coque formado para el sistema  $\text{AlFePO}(0,02)_{450}$  a distintos tiempos de reacción.

Catalizador	Tiempo de reacción total (h)	Intervalo de pérdida de peso (°C)	Coque Formado (%)
$\text{AlFePO}(0,02)_{550}$	1	381-481	9,915
	3,35	393-488	11,194
	13,57	414-507	13,466



**Figura VII.4.2.3.2.-** % de coque formado para el sistema  $\text{AlFePO}(0,02)_{450}$  a distintos tiempos de reacción.



**Figura VII.4.2.3.3.-** Cambio de la velocidad de deposición de coque sobre el catalizador AlFePO(0,02)450 con el tiempo de reacción.

Por otra parte, estudios o estimaciones sobre la capacidad de los catalizadores de formar coque en función de la temperatura de reacción, indicaron que la deposición de coque aumentaba conforme se incrementaba la temperatura de reacción, especialmente a temperaturas superiores a 450°C [61]. Además, estas investigaciones mostraron que a temperaturas más altas, existe una menor selectividad hacia la formación de fenol y más rápida era la deposición de coque y la pérdida de actividad. Un posible motivo de esto, es que el benceno apenas reacciona en el rango de temperatura experimental. Parece que el fenol formado se sigue oxidando y forma

más deposición de coque a medida que aumenta la temperatura de reacción, lo que se traduce en una menor selectividad hacia fenol. El mecanismo de la coquización sobre el catalizador puede ser una desactivación secuencial causada por fenol.

#### **VII.4.2.4.- Propiedades Texturales de los catalizadores coquizados**

Se obtuvieron las propiedades texturales de los catalizadores después de su uso (Tabla VII.4.2.4.1) y se observó que en todos los casos se producía un descenso de las mismas, debido sin duda a la formación de coque, dado el color negro que presentan los catalizadores usados desde los primeros instantes de la reacción. Como se comentó anteriormente, el coque se dispone en forma de monocapa por quimisorción fuerte o físicamente adsorbido en multicapas sobre la superficie del catalizador y taponando la entrada de los poros, disminuyendo tanto su área superficial como el tamaño de su volumen de poro.

**Tabla VII.4.2.4.1.-** Propiedades texturales de los fosfatos simples y mixtos de menor contenido en hierro coprecipitados y soportados.

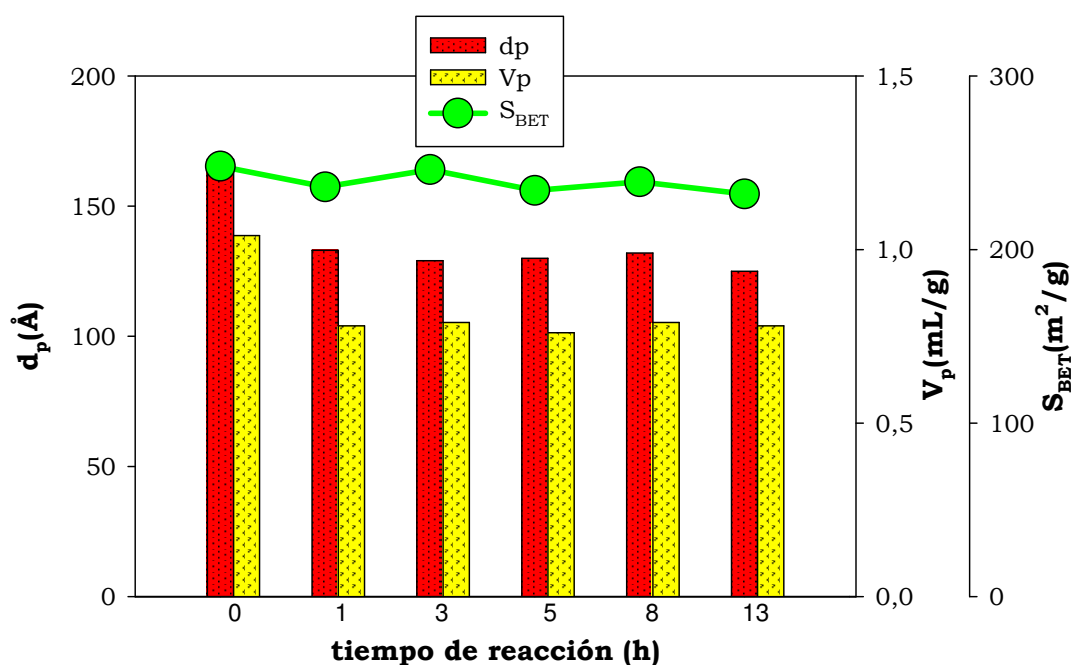
Catalizador	Fresco			Coquizado		
	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (mL/g)	d <sub>p</sub> (Å)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (mL/g)	d <sub>p</sub> (Å)
AlFePO(0,01)450	242	0,95	158	232	0,69	119
AlFePO(0,01)550	241	0,93	154	216	0,70	131
AlFePO(0,02)450	248	1,04	168	206	0,67	130
AlFePO(0,02)550	243	1,01	168	215	0,69	130
AlFePO(0,1)650	138	0,60	174	137	0,42	122
AlPO450	218	0,96	177	201	0,86	172
AlPO550	221	0,96	174	205	0,89	174
0,5Fe/AlPO-450	209	0,93	177	216	0,7	131
0,5Fe/AlPO-550	218	0,95	175	208	0,69	134
1Fe/AlPO-450	219	0,99	181	215	0,69	128
1Fe/AlPO-550	218	0,95	175	208	0,69	134
0Fe/AlPO-450	249	1,08	174	223	0,85	154
0Fe/AlPO-550	134	1,01	172	225	0,88	156

También se analizaron las propiedades texturales del sistema AlFePO(0,02)450 después de distintos tiempos de reacción, cuyos datos aparecen en la Tabla VII.4.2.4.2 y se representan en la Figura VII.4.2.4.1, observándose que a pesar del ser el coque el principal causante de la desactivación, no parece existir una relación directa entre la cantidad de coque formado, el tiempo de reacción y la velocidad de desactivación. Lo que indicaría que el coque se formaría mayoritariamente al inicio de la reacción. De hecho el cambio en las propiedades texturales para este sistema, que es uno de los sistemas

más activos, al cabo de una hora de reacción, es prácticamente el mismo que a tiempos superiores.

**Tabla VII.4.2.4.2.-** Propiedades texturales del sistema  $\text{AlFePO}(0,02)450$  fresco y tras ser usado en la reacción durante distintos tiempos de reacción.

Tiempo de uso	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ ( $\text{mL/g}$ )	$d_p$ ( $\text{\AA}$ )
Fresco	248	1,04	168
1 h	236	0,78	133
3 h	246	0,79	129
5 h	234	0,76	130
8 h	239	0,79	132
13 h	249	0,78	125

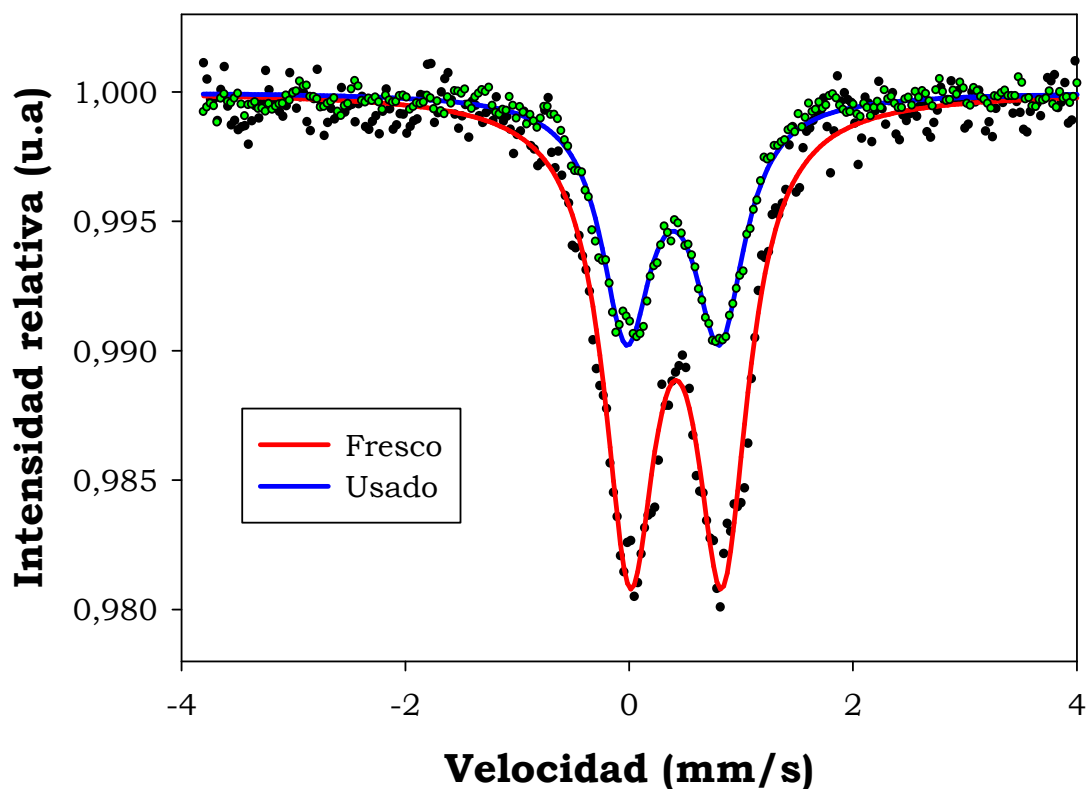


**Figura VII.4.2.4.1.-** Propiedades texturales del sistema  $\text{AlFePO}(0,02)450$  a distintos tiempos de uso.



#### VII.4.2.5.- Espectroscopia Mössbauer de algunos sistemas coquizados

En la Figura VII.4.2.5.1 se muestran los espectros Mössbauer correspondientes al sistema catalítico coprecipitados  $\text{AlFePO}(1)450$ , antes de su uso en la reacción (Fresco) y después de haberlo empleado como catalizador (Usado) en dicha reacción. Los datos de desplazamiento isomérico (I.S.) [ $\delta$  (mm/s)], desdoblamiento cuadrupolar (Q.S.) [ $\Delta$  (mm/s)], anchura de la línea [L.W. (mm/s)] y área relativa (%) correspondientes a dichos espectros, aparecen en la Tabla VII.4.2.5.1, así como la asignación a las especies de hierro.



**Figura 4.2.5.1.-** Espectro Mössbauer del sistema  $\text{AlFePO}(1)450$  fresco (—) y coquizado (—).

**Tabla VII.4.2.5.1.-** Asignación de la señal, desplazamiento isomérico (I.S.) [ $\delta$  (mm/s)], desdoblamiento cuádrupolar (Q.S.) [ $\Delta$  (mm/s)], anchura de la línea [L.W. (mm/s)] y área relativa (%) correspondientes al sistema catalíticos AlFe(1)450 Fresco y después de su uso en la reacción..

Catalizador	Asignación	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	L.W. (mm/s)	área relativa (%)
AlFePO(1)450 <b>F</b>	Doblete (—) <sup>VI</sup> Fe(III)	0,419 ± 0,05	0,823 ± 0,008	0,566 ± 0,012	100
AlFePO(1)650 <b>U</b>	Doblete (—) <sup>VI</sup> Fe(III)	0,391 ± 0,05	0,831 ± 0,07	0,546 ± 0,010	100

En base a los valores de desplazamiento isomérico (I.S.) [ $\delta$  (mm/s)], desdoblamiento cuadrupolar (Q.S.) [ $\Delta$  (mm/s)], anchura de la línea [L.W. (mm/s)], no se observan grandes cambios entre el espectro fresco y coquizado, por tanto ambos espectros obtenidos, pueden adscribirse a la presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  con configuración de alto spin en coordinación octaédrica, y no parece haber un aumento considerable del desorden de las especies de hierro, aunque el valor del desplazamiento cuadrupolar( $\Delta$ ) es ligeramente superior en el espectro del catalizador coquizado respecto al fresco, lo que sugiere algún cambio en el entorno octaédrico de los iones  $\text{Fe}^{3+}$ . No obstante, aunque no se observan grandes cambios en la estructura de las especies de hierro, si se produce una gran disminución de la intensidad del espectro, lo cual podría estar justificada por la capa de coque que cubre la superficie del catalizador y taponar la entrada de los poros del mismo.

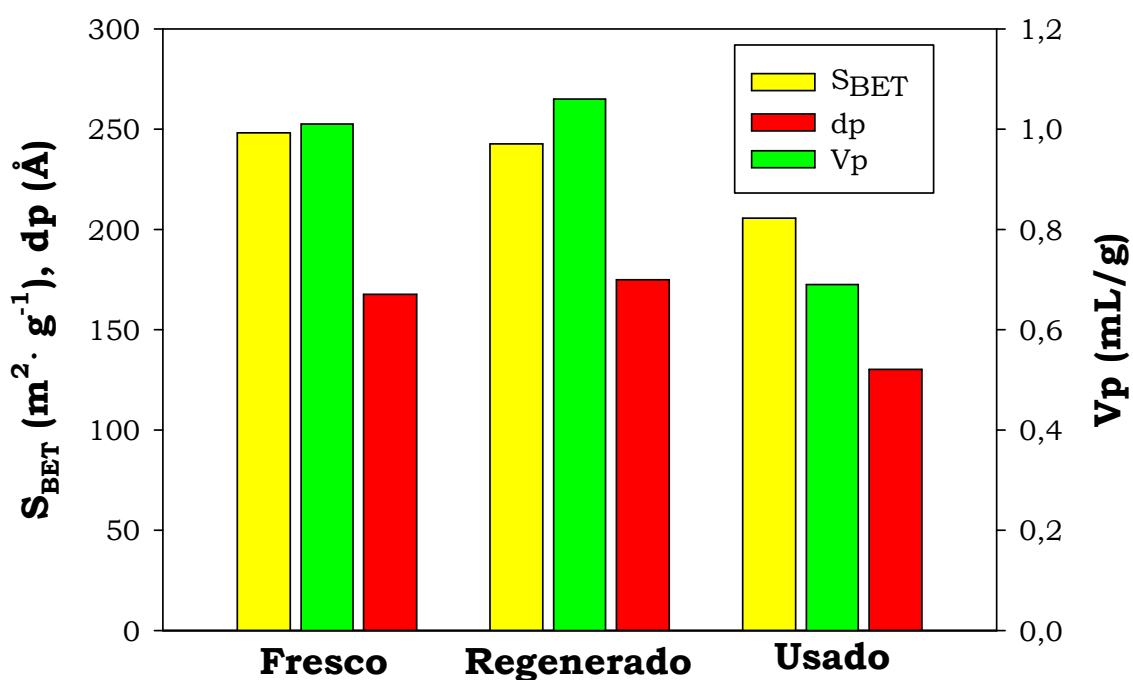
#### **VII.4.3. REGENERACIÓN DE LOS CATALIZADORES UTILIZADOS O COQUIZADOS**

Con la finalidad de evaluar la regeneración de los sistemas catalíticos desactivados y comprobar la capacidad de recuperación de los valores de conversión de benceno y selectividad a fenol, se realizó la regeneración de los sistemas que mostraron un mejor comportamiento catalítico,  $\text{AlFePO}(0,02)450$ ,  $\text{AlFePO}(0,01)450$  y  $\text{AlFePO}(0,1)650$ . Los catalizadores fueron regenerados bajo un flujo de  $\text{O}_2$  de 30 mL/min durante 5h. Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas VII.4.3.1, VII.4.3.2 y VII.4.3.3, y en las Figuras VII.4.3.1, VII.4.3.2, VII.4.3.3, respectivamente, donde se muestran los cambios en las propiedades texturales de dichos catalizadores usados y

regenerados respecto del fresco. Se observa para los sistemas más activos, que las propiedades texturales se recuperan completamente.

**Tabla VII.4.3.1.-** Propiedades texturales del sistema  $\text{AlFePO}(0,02)450$  fresco y tras ser usado en la reacción durante distintos tiempos de reacción.

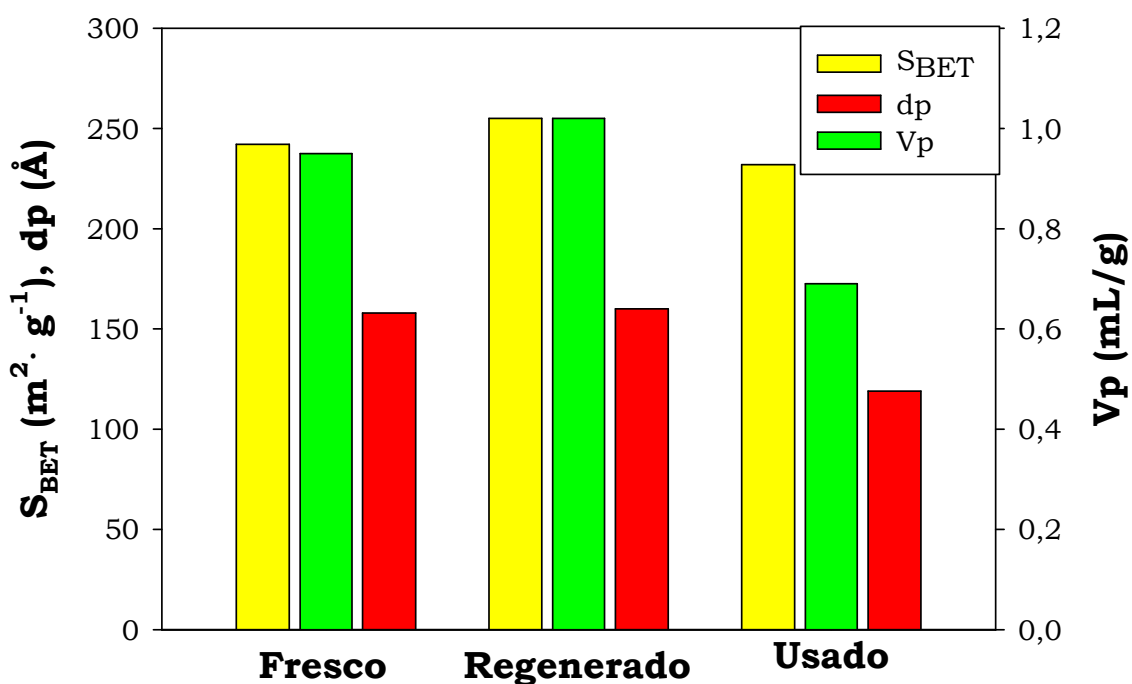
Catalizador	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ ( $\text{mL}/\text{g}$ )	$d_p$ ( $\text{\AA}$ )
$\text{AlFePO}(0,02)450$ Fresco	248	1,04	168
$\text{AlFePO}(0,02)450$ Regen.	243	1,06	175
$\text{AlFePO}(0,02)450$ Usado	206	0,67	130



**Figura VII.4.3.1.-** Propiedades texturales de  $\text{AlFePO}(0,02)450$  fresco, regenerado y usado.

**Tabla VII.4.3.2.-** Propiedades texturales del sistema  $\text{AlFePO}(0,01)450$  fresco, regenerado y usado.

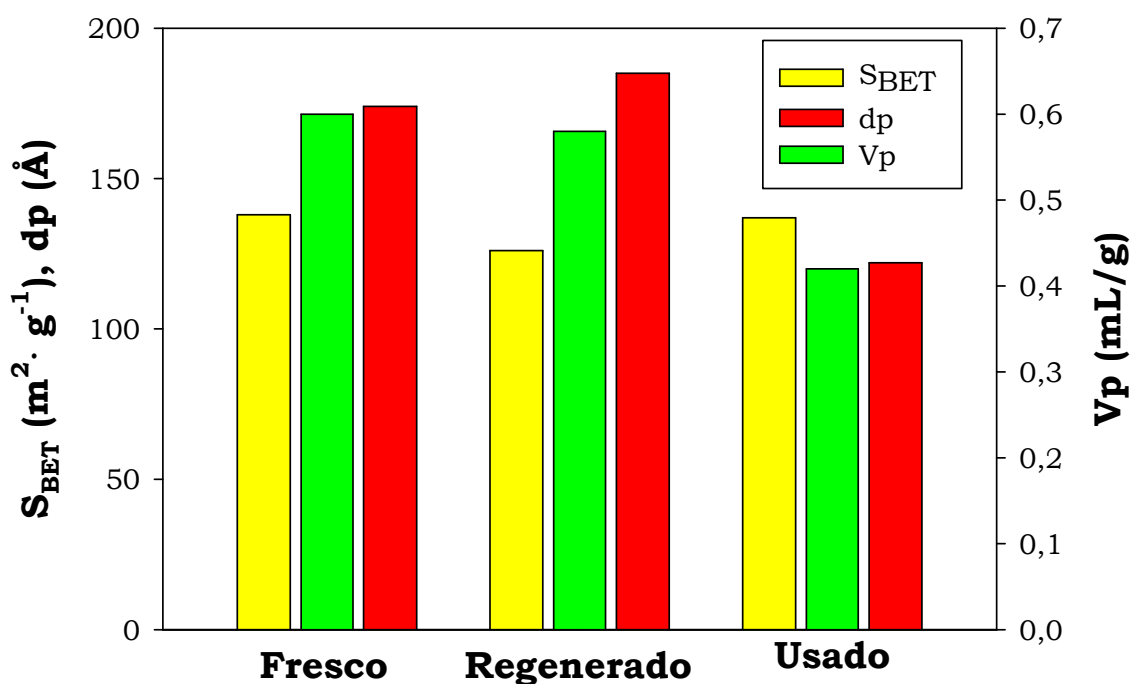
Catalizador	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ ( $\text{mL/g}$ )	$d_p$ ( $\text{\AA}$ )
$\text{AlFePO}(0,01)450$ Fresco	242	0,95	158
$\text{AlFePO}(0,01)450$ Regen.	255	1,02	160
$\text{AlFePO}(0,01)450$ Usado	232	0,69	119



**Figura VII.4.3.2.-** Propiedades texturales de  $\text{AlFePO}(0,01)450$  fresco, regenerado y usado.

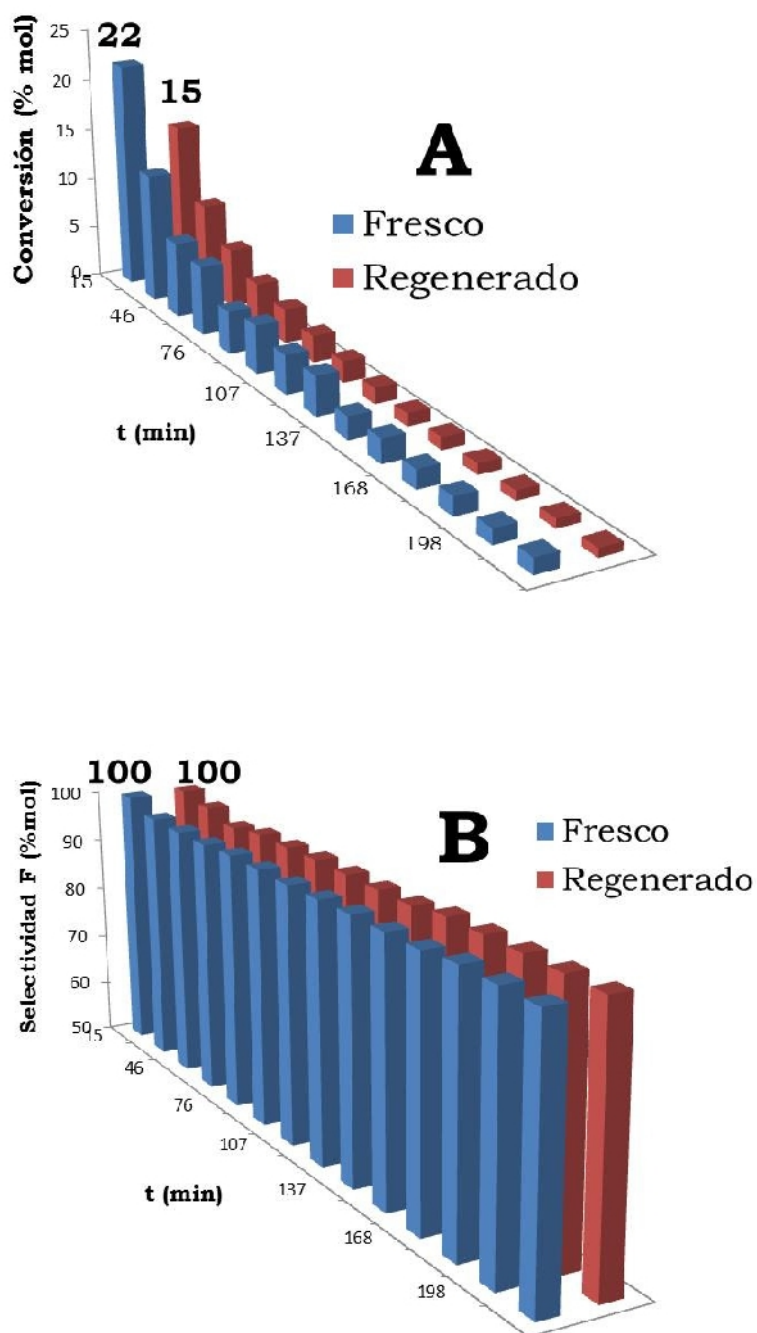
**Tabla VII.4.3.3.-** Propiedades texturales del sistema  $\text{AlFePO}(0,1)650$  fresco, regenerado y usado.

Catalizador	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ ( $\text{mL}/\text{g}$ )	$d_p$ ( $\text{\AA}$ )
$\text{AlFePO}(0,1)650$ Fresco	138	0,60	174
$\text{AlFePO}(0,1)650$ Regen.	126	1,58	185
$\text{AlFePO}(0,1)650$ Usado	137	0,42	122



**Figura VII.4.3.3.-** Propiedades texturales de  $\text{AlFePO}(0,1)650$  fresco, regenerado y usado.

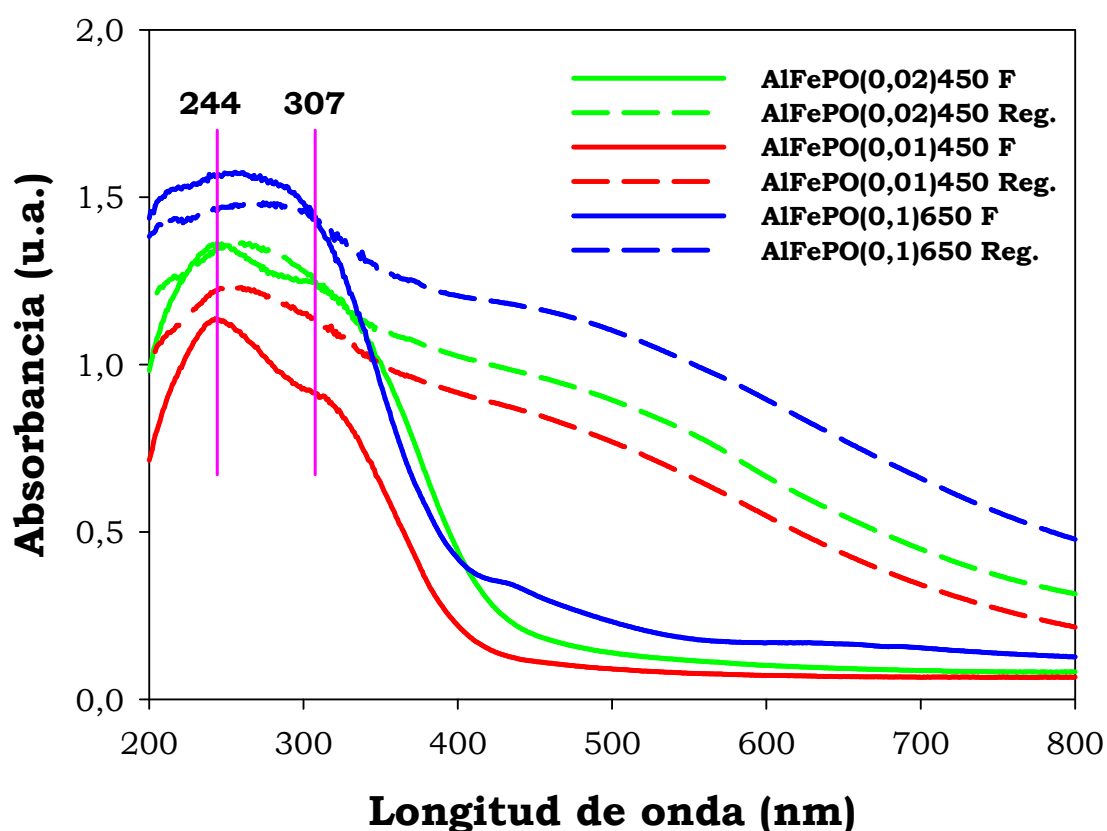
Por otra parte, se sometió a la reacción de hidroxilación directa de benceno a fenol con  $N_2O$  al sistema  $AlFePO(0,02)450$  Regenerado, observándose que la conversión inicial se recupera en un 70%, mientras que la  $S_F$  prácticamente no varía para el sistema  $AlFePO(0,02)450$  (Figura VII.4.3.4). No obstante, dicho catalizador regenerado no está exento de color, lo que sugiere que queda algo de coque en el interior de los poros al taponarse la entrada de los mismos, lo que impide que se recupere la conversión inicial al 100%, como se ha sugerido para catalizadores zeolíticos [89]. El sistema usado durante 19h fue regenerado durante 5h bajo un  $F_{O_2} = 30$  mL/min. y  $F_{He} = 20$  mL/min.



**Figura VII.4.3.4.-**Representación de A) Conversión de benceno y B) Selectividad de benceno a Fenol, con el tiempo de reacción, para el sistema  $\text{AlFePO}(0,01)450$  Fresco (■) y (■) regenerado después de 13 h de uso.



Por otra parte, el análisis de los espectros UV-visible indica que también el tratamiento de regeneración supone cambios en la coordinación y simetría de las especies aisladas de Fe (banda ancha que aparece a 260nm) igual que ocurría en el catalizador usado, y una determinada aglomeración de las especies de Fe de acuerdo a las bandas que aparecen en torno a los 450 y 550nm (Figura VII.4.3.5).



**Figura VII.4.3.5.-**Espectros UV-visible de los sistemas AlFePO(0,02)450, AlFePO(0,01)450 y FePO(0,1)650 Frescos y Regenerados.

Así pues, a modo de resumen los resultados experimentales obtenidos en el presente estudio indican que la pérdida de actividad

experimentada por los sistemas de hierro, con el tiempo de reacción, podría ser explicada fundamentalmente por el envenenamiento de los centros activos y por el bloqueo de los poros del catalizador debidos a la coquización, ya que los cambios estructurales observados por las diferentes técnicas de caracterización, no parecen ser muy significativos, y además, tras el proceso de regeneración se recuperan las propiedades texturales y prácticamente se restablecen las propiedades catalíticas iniciales de los catalizadores .

### **VII.5.- Bibliografía Capítulo VII: Reacción de Oxidación Selectiva de Benceno.**

- [1] R.J. Schmidt, *Appl. Catal. A: Gen.*, 280, 89 (2005).
- [2] Zakashansky, V., *Russ. J. Gen. Chem.*, 79, 2244 (2009).
- [3] Ww. The Innovation Group.com, 2008.
- [4] B. Liptakova, M. Bahidsky, M. Hronec, *Applied Catalysis, A* 263, 33 (2004).
- [5] S. Niwa, M. Eswaramoorthy, J. Nair, A. Raj, N. Itoh, H. Shoji, T. Namba, F. Mizukami, *Science*, 295, 105 (2002).
- [6] W. Kleinloh, "Proceedings of the First ICIS(Independent Chemical Information Service)-LOR World Phenol/Acetone Conference", Amberes, (2000).

- [7] D.W. Lee, J.H. Lee, B.H. Chun, K.Y. Lee, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 23, 519 (2003).
- [8] Jia J., Pillai K.S. and Sachtler W.M.H., *J. Catal. A*, 221, 119 (2004).
- [9] I. Yuichi, K. Yo-Hei, T. Naoya, T. Keita, *Catal Lett.*, 134, 324 (2010).
- [10] R. Molinari, P. Argurio, T. Poerio, *Appl. Catal. A*, 437, 131 (2012).
- [11] G. Tanarungsun, W. Kiatkittipong, P. Praserttham, H. Yamada, T. Tagawa, S.Assabumrungrat, *Catal. Commun.*, 9, 1886 (2008).
- [12] K. Lemke, H. Ehrich, U. Lohse, H. Berndt, K. Jähnisch, *Appl. Catal. A*, 243, 41 (2003).
- [13] D. Bianchi, M. Bertoli, R. Tassinari, M. Ricci, R. Vignola, *J. Mol. Catal. A*, 200, 111 (2003).
- [14] M. Jian, L. Zhu, J. Wang, J. Zhang, G. Li, C. Hu, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 253, 1 (2006).
- [15] H. Yanga, J.-Q. Chena, J. Li, Y. Lva, S. Gao, *Appl. Catal. A*, 415, 22 (2012).
- [16] K. Takata, S. Yamaguchi, S. Nishiyama, S. Tsuruya, *J. Mol. Catal. A*, 225, 125 (2005).
- [17] Y. Ichihashi, Y. Kamizaki, N. Terai, K. Taniya, S. Tsuruya, S. Nishiyama, *Catal.Lett.*, 134, 324 (2010).
- [18] H. Yamanaka, R. Hamadab, H. Nibuta, S. Nishiyama, S. Tsuruya, *J. Mol. Catal. A*, 178, 89 (2002).

- [19] M.P. Gimeno, J. Soler, J. Herguido, M. Menendez, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 6810 (2010).
- [20] R.A. Sheldon, I. Arends, U. Hanefeld, “*Green Chemistry and Catalysis*”, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2007, pp. p.140.
- [21] B. Delmon, *Appl. Catal. B*, 1, 139 (1992).
- [22] V.N. Parmon, G.I. Panov, A. Uriarte, A.S. Noskov, *Catal. Today*, 100, 115 (2005).
- [23] Panov G.I., Uriarte A.K., Rodkin M.A. and Sobolev V.I., *Catal. Today*, 41, 365 (1988).
- [24] P.P. Notte, *Topics in catalysis*, 13, 387 (2000)
- [25] G.I. Panov, *CATTECH*, 4, 18 (2000).
- [26] G. Yang, D. Zhou, X. Liu, X. Han, X. Bao, *J. Mol. Struct.*, 797, 131 (2006).
- [27] L.V. Pirutko, S.V. Chernyavsky, A.K. Uriarte, G.I. Panov, *Appl. Catal. A*, 227, 143 (2002).
- [28] G.I. Panov, K.A. Dubkov, E.V. Starokon, *Catal. Today*, 117, 148 (2006).
- [29] G. Centi, S. Perathoner, F. Pino, R. Arrigo, G. Giordano, A. Katovic, V. Pedula, *Catal. Today*, 110, 211 (2005).
- [30] K. Sun, H. Xia, Z. Feng, R. van Santen, E. Hensen, C. Li, *J. Catal.*, 254, 383 (2008).
- [31] X. Wang, Y. Wang, Q. Tang, Q. Guo, Q. Zhang, H. Wan, *J. Catal.*, 217, 457 (2003).

- [32] F.M. Bautista, J.M. Campelo, D. Luna, J.M. Marinas, R.A. Quiros, *Appl. Catal. B*, 70, 611 (2007).
- [33] F.M. Bautista, J.M. Campelo, D. Luna, J. Luque, J.M. Marinas, M.T. Siles, *Chem. Eng. J.*, 120, 3 (2006).
- [34] Kirk-Othmer., "Enciclopedia de tecnología química", 3rd Edicion, 17, 373, (2005).
- [35] R. Morrison y R.T. Boyd, Química Orgánica, 5ª Edition, Addison-Wesley Iberoamericana, ISBN 0-201-62932-1, 1996
- [36] M. Gubelmann, J.M. Popa, P.J. Tirel, "Preparacion de phenoles mediante hidroxilación directa con N<sub>2</sub>O de sustratos aromáticos". Patente EEUU 5, 055, 623.
- [37] F. Salehirad, H.R. Aghabozorg, M. Manoochehri, H. Aghabozorg, *Catal. Comm.*, 5, 359 (2004).
- [38] F. Rodríguez-Reinoso, *Carbon*, 36 (3), 159 (1998).
- [39] J. Choi, T. Kim, K. Choo, J. Sung, M.B. Saidutta, S. Ryu, S. Song, B. Ramachandra, Y. Rhee, *App. Catal. A: Gen.*, 290 (1-2), 1(2005).
- [40] T. Ohtani, S. Nishiyama, S. Tsuruya, M. Masai, *J. Catal.*, 155, 158 (1995).
- [41] T. Miyake, M. Hamada, Y. Sasaki, M. Oguri, *Appl. Catal. A: Gen.*, 131, 33 (1995).
- [42] T. Miyahara, H. Kanzaki, H. Hamada, S. Kuroiwa, S. Nishiyama, Tsuruya S., *J. Mol. Catal. A Chem.*, 176, 141 (2001).
- [43] Y. Masumoto, R. Hamada, K. Yokota, S. Nishiyama, S. Tsuruya, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 184, 215(2002).

- [44] Jr A. Kumar, S.K. Das, A. Kumar, *J. Catal.*, 166, 108 (1997).
- [45] A. Bhaumik, P. Mukherjee, R. Kumar, *J. Catal.*, 178 (1), 101 (1998).
- [46] C.W. Lee, W.J. Lee, Y.K. Park, S.E. Park, *Catal. Today*, 61 (1-4), 137 (2000).
- [47] M. Stockmann, F. Konietzki, J.V. Notheis, J. Voss, W. Keune, W.F. Maier, *Appl. Catal. A Gen.*, 208, 343 (2000).
- [48] D. Barbera, , F. Cavani, T. D'Alessandro, G. Fornasari, S. Guidetti, A. Aloise, G. Giordano, M. Piumetti, B. Bonelli, C. Zanzottera, *J. Catal.*, 275, 158 (2010).
- [49] T. Liu, X. Wei, J. Zhao, H. Xie, T. Wang, Z. Zong, *Mining Sci. Tech. (China)*, 20, 93 (2010).
- [50] X. Qi, J. Li, T. Ji, Y. Wang, L. Feng, Y. Zhu, X. Fan, C. Zhang, *Microporous Mesoporous Mater.*, 122, 36 (2009).
- [51] R. Molinari, T. Poerio, P. Argurio, *Desalination*, 241, 22 (2009).
- [52] S.V. Sirotnin, I.F. Moskovskaya, *Original Russian*, 49, 104 (2009).
- [53] G. Tanarungsun, W. Kiatkittipong, S. Assabumrungrat, H. Yamada, T. Tagawa, P. Praserttham, *J. Indust. Eng. Chem.*, 197, 1140 (2010).
- [54] D. Xu, L. Jia, X. Guo, *Chin. J. Catal.*, 34, 342 (2013).
- [55] Z. Long, Y. Zhou, G. Chen, P. Zhao, J. Wang, *Chem. Eng. J.*, 239, 19 (2014).
- [56] L. Hu, B. Yue, X. Chen, H. He, *Catal. Comm.*, 43, 179 (2014).

- [57] M. Jourshabani, A. Badiel, N. Lashgari, G. M. Ziarani, *Chin. J. Catal.*, 36, 2020 (2015).
- [58] X. Wang, Y. Guo, , X. Zhang, Y. Wang, H. Liu, J. Wang, J. Qiu, K.L Yeung, *Catal. Today*, 156, 288 (2010).
- [59] J. Perez-Ramirez, "Method for preparation and activation of multimetallic zeolite catalysts, a catalyst composition and application for N<sub>2</sub>O abatement". US Patent 2006088469.
- [60] K.A. Dubkov, N.S. Ovanesyan, A.A. Shteinman, E.V Starokon, G.I. Panov, *J. Catal.*, 207, 341(2002).
- [61] MI. Guanjie, LI. Jianwei, QIU. Dong, C. Biaohua, *Chinese J. Catal.*, 31, 547 (2010).
- [62] A. Waclaw, K. Nowińska, W. Schwieger, *Appl. Catal. A: Gen.*, 270, 151 (2004).
- [63] Ribera A., Arends I.W.C.E., de Vries S., Perez-Ramirez J. and Sheldon R.A., *J. Catal.*, 195, 287 (2000).
- [64] A. Reitzmann, G. Emig, E. Klemm, S. Kowalak, K. Nowinska," Metalmodified zeolite catalyst for the hydroxylation of aromatics with nitrous oxide, obtained by treatment of zeolite with gaseous metal salt, e.g. iron-III chloride followed by calcination at high temperature", U.S. Pat 19829515 A1, (2000).
- [65] B. Louis, L. Kiwi-Minsker, P. Reuse, A. Renken, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 1454 (2001).
- [66] S. Perathoner, F. Pino, G. Centi, G. Giordano, A. Katovic, J.B Nagy, *Topic Catal.*, 23, 125 (2006).



- [67] A.A. Ivanov, V.S. Chernyavsky, M.J. Gross, A.S. Kharitonov, A.K., Uriarte, G.I. Panov, *Appl. Catal. A-Gen.*, 249, 327 (2003).
- [68] U. Hiemer, E. Klemm, F. Scheffler, T. Selvam, W. Schwieger, G. Emig, *Chem. Eng. J.*, 101, 17 (2004).
- [69] S. Niwa, M. Eswaramoorthy, J. Nair, A. Raj, N. Itoh, H. Shoji, T. Namba, F. Mizukami, *Science*, 295, 105 (2002).
- [70] R. Leanza, I. Rosetti, I. Mozzola, L. Forni, *Appl. Catal. A: Gen.*, 205, 93 (2001).
- [71] A. Kunai, T. Kitano, Y. Kuroda, J. Li-Fen, K. Sasaki, *Catal. Lett.*, 4, 139 (1990).
- [72] N. Hideyki, N. Mitiyuki, K. Motohiro, "A method of hydroxylation of aromatic compounds". Jap. Pat. 6-256241, (1994).
- [73] M. Hamada, Y. Sasaki, T. Mitake, "A method for manufacturing a phenol", Jap. Pat. 5-4935, (1993).
- [74] M. Hamada, H. Niwa, M. Oguri, T. Miyake, "Process for producing phenols", USA. Pat. 5,426,245, (1993).
- [75] T. Miyake, M. Hamada, Y. Sasaki, M. Oguri, *Appl. Catal. A Gen.*, 131, 33 (1995).
- [76] T. Tatsumi, "A method for manufacturing an aromatic hydroxyl compound", Jap. Pat. 5-320082, (1993).
- [77] J.E. Remias, T.A. Pavlosky, A. Sen, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 203, 179 (2003)
- [78] N.I Kuznetsova, L.I. Kuznetsova, *Kinet. Catal.*, 50, 1(2009).

- [79] N.I. Kuznetsova, L.I. Kuznetsova, V.A. Likholobov, G.P. Pez, *Catal. Today*, 99, 193 (2005).
- [80] H. Ehrich, H. Berndt, M. Pohl, K. Jahnisch, M. Baerns, *Appl. Catal. A: Gen.*, 230 (2), 271(2002).
- [81] T. Kitano, T. Nakai, M. Nitta, M. Mori, S. Ito, K. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 67 (10), 2850 (1994).
- [82] J.B. Taboada, E.J.M. Hensen, I.W.C.E. Arends, G. Mul, A.R. Overweg, *Catal. Today*, 110, 221 (2005).
- [83] G. Ertl, H. Knozinger y J. Weitkamp (Eds.), "Handbook of Heterogeneous Catalysis", Wiley-VCH, Weinheim, 1997, p. 2253.
- [84] P. Mars y D.W. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci.*, 3, 41 (1954).
- [85] Freek Kapteijn, José Rodríguez-Mirasol, Jacob A. Moulijn, *Appl. Catal. B*, 9, 25 (1996).
- [86] L. Guanna, A. Pidko Evgeny, A. van Saten Rutger, F. Zhaochi, L. Can, J.M. Hensen Emiel, *J. Catal*, 284, 194 (2011).
- [87] Y. Gang, *Current Catal.*, 3, 2 (2014).
- [88] D. Argyle Morris, H. Bartholomew Calvin, *Catalysts*, 5, 145 (2015).
- [89] D.P. Ivanov, V.I. Sobolev, G.I. Panov, *Appl. Catal. A:Gen.*, 241,113 (2003).



# Capítulo VIII

## *Conclusiones*

---



En la presente Memoria se han sintetizado, por coprecipitación, empleando un método sol-gel, nuevos sistemas a base de aluminio-hierro-fósforo-oxígeno (ortofosfatos mixtos de aluminio y hierro), con una relación molar  $\text{Al+Fe/P}=1$  y con distinto contenido en hierro. Para ello, se ha modificado la relación molar  $\text{Fe/Al}$  (0,01-1) empleando una mezcla de las cantidades adecuadas de disoluciones acuosas de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85% en peso). Además se han preparado, por impregnación hasta humedad incipiente, sistemas de hierro soportado sobre fosfato de aluminio, previamente obtenido por precipitación. Los porcentajes de Fe, Al y P son análogos a los sistemas coprecipitados. Los sólidos así obtenidos, fueron calcinados a diferentes temperaturas (450-650°C), a fin de determinar la influencia de la composición y del tratamiento térmico en las propiedades texturales, estructurales, ácido-base y redox, así como, sobre su comportamiento catalítico (actividad, selectividad y estabilidad) en la oxidación selectiva de benceno a fenol, en fase gaseosa. Asimismo, se han sintetizado, a modo de referencia, sistemas bicomponentes aluminio-fósforo y hierro-fósforo.

A la vista de los resultados obtenidos se puede establecer las siguientes conclusiones con carácter general:

1.- En comparación con la composición teórica  $[\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}\text{PO}_4]$  ( $x = 0,01-0,5$ ;  $\text{Al+Fe/P}=1$ ), todos los sistemas muestran un exceso de hierro (en torno a un 25% molar del valor teórico). Además, los sistemas coprecipitados muestran un ligero déficit de P ( $\leq 10\%$  molar), indicativo de que no todo el P precipita en el proceso de gelificación. Los sistemas de referencia muestran una composición idéntica a la teórica ( $\text{Fe/P}$  o  $\text{Al/P} = 1, 1,03$  o  $1,04$ ).

Respecto a la composición superficial, todos los sistemas tienen un enriquecimiento en hierro, especialmente, los sistemas obtenidos por impregnación, así como un ligero empobrecimiento en Al (entre un 5% y un 10% molar), mientras que el P superficial apenas cambia. Por consiguiente, las relaciones molares superficiales Fe/Al y (Fe+Al)/P son superiores e inferiores respectivamente a las obtenidas en la composición másica.

2.- Las propiedades texturales son consecuencia de la morfología de los sólidos. Todos los sistemas estudiados presentan el mismo tipo de isoterma, tipo IV, de la clasificación BDDT, propias de los sólidos mesoporosos, con poros cilíndricos abiertos en los extremos. Contenidos bajos en hierro, apenas afectan las propiedades texturales del fosfato de aluminio, con independencia tanto del método de preparación como del tratamiento térmico al que han sido sometidos los sistemas mixtos. Conforme se incrementan la cantidad de hierro y la temperatura de calcinación, los valores de las propiedades texturales decrecen sensiblemente, así todos los sistemas binarios muestran unos valores de área superficial y volumen de poro notablemente más altos (y menores valores de diámetro de poro) que el fosfato de hierro sintético (FePO<sub>4</sub>50).

Los análisis de rayos X indican el carácter amorfo de los sólidos estudiados. El aluminio actúa retrasando el proceso de cristalización, estabilizando la estructura amorfa de los sistemas mixtos calcinados a mayor temperatura y evitando la sinterización de los fosfatos mixtos, la cual es la responsable del descenso significativo de las áreas superficiales de los sistemas de mayor contenido en hierro respecto a los fosfatos de aluminio de referencia.

3.- La predominancia de los centros ácidos de fortaleza débil-media en todos los sólidos ha sido puesto de manifiesto, siendo los sistemas con mayor contenido de Fe y el propio fosfato de hierro los que presentan además centros ácidos fuertes. Son centros ácidos tanto de tipo Brönsted como Lewis. Pequeños contenidos en hierro promueven la acidez, frente a piridina, de los fosfatos de aluminio, mientras que contenidos de Fe iguales a Al tienen como consecuencia una disminución de la acidez. No obstante, todos los sistemas mixtos exhiben mayor acidez que el fosfato de hierro. Tendencia contraria se obtiene en la densidad de centros, mostrando los sistemas mixtos una densidad comprendida entre el fosfato de aluminio y el fosfato de hierro. A igualdad de contenido en hierro, los sistemas coprecipitados exhiben una densidad ligeramente inferior a los soportados.

Asimismo, la presencia de Al favorecen las propiedades redox de los sistemas frente al fosfato de hierro.

4.- En las condiciones experimentales estudiadas, los productos obtenidos a partir del benceno han sido fenol, principalmente, e hidroquinona, y  $N_2$  a partir de  $N_2O$ . No se han detectado  $CO_2$ , CO ni  $O_2$ . Los valores de conversión de benceno y selectividad a fenol y de  $N_2O$  obtenidos al inicio de la reacción para los sistemas coprecipitados y soportados indican el papel decisivo del hierro, junto con el aluminio, en el comportamiento catalítico de los fosfatos. Prueba de ello, son los valores más altos de conversión (y rendimiento a fenol) obtenidos para los fosfatos binarios, en comparación con los fosfatos simples y la mayor capacidad del fosfato de hierro para producir fenol que fosfato de aluminio, cuya actividad es prácticamente insignificante.



5.- Los sólidos con las menores cantidades de hierro ( $\leq 1\%$  en peso) son los más activos en la producción de fenol, llegándose a obtener un valor de conversión del 22% y selectividad a fenol del 100%, equivalente a una productividad del fenol de 0,7 g Fenol/g<sub>cat</sub>·h, que es comparable a la obtenida con el catalizador Fe-MFI más referenciado para esta reacción.

Por tanto, las especies de hierro altamente dispersas son más eficaces en la conversión de benceno a fenol que las especies de hierro asociadas. Son especies aisladas en las que el Fe está en coordinación tetraédrica y octaédrica con tetraedros PO<sub>4</sub> y/o AlO<sub>4</sub>.

6.- Una característica general de todos los catalizadores estudiados es la severa desactivación que sufren a las pocas horas de comenzar la reacción, siendo los más activos los que muestran una mayor velocidad de desactivación. La desactivación es debida a la formación de coque, por polimerización del fenol. No obstante, los catalizadores se pueden fácilmente, regenerar, recuperando su actividad inicial.